

86

Xin Wu

Entfernung von Microcystin-LR und
ausgewählten Arzneimitteln mit biologisch
aktiven Filtern

86

Xin Wu

Entfernung von Microcystin-LR und
ausgewählten Arzneimitteln mit biologisch
aktiven Filtern

Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft
der Technischen Universität Braunschweig

ISSN 0934-9731

DOI 10.24355/dbbs.084-202105251146-0

Herausgeber:

Gesellschaft zur Förderung des Institutes
für Siedlungswasserwirtschaft an der
Technischen Universität Braunschweig e. V.

Braunschweig 2015



**Technische
Universität
Braunschweig**

Vorwort

Die UNESCO gibt an, dass derzeit von mehr als 7 Mrd. Menschen ca. 2,5 Mrd. ohne geordnete Abwasserentsorgung leben müssen mit der Folge, dass jährlich ca. 3,5 Mio. Menschen an mangelnder Hygiene und fehlender Abwasserentsorgung sterben, 60 % der Kindersterblichkeit, das heißt 6.000 tote Kinder pro Tag auf diesen Sachverhalt zurück zu führen sind und 80 % aller Krankheiten in Entwicklungsländern (das betrifft 2,3 Mio. kranke Menschen) wasserbürtig leiden. In vielen Fällen muss anders als bei uns zur Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser auf Oberflächenwasser zurück gegriffen werden, da natürliche Grundwasservorkommen entweder nicht in hinreichendem Maß vorhanden sind oder deren Nutzung aus anderen Gründen nicht möglich ist.

Durch die Nutzung der Oberflächengewässer zum Abtransport ungereinigten Abwassers aus kommunalen und industriellen Quellen erfolgt eine Belastung der Gewässer auch durch die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor, was vor allem in tropischen und subtropischen Regionen dieser Welt in zunehmendem Maße mit dem vermehrten Auftreten von Algentoxinen verbunden ist, die erhebliche gesundheitliche Gefahren mit sich bringen. Die bekannteste Gruppe ist wohl die Blaualge, die als Giftstoff Microcystin-LR freisetzt, was von leichten Magen-Darm-Störungen bis hin zu starken Leberschädigungen, die auch zum Tod führen können, verursacht. Daher hat die WHO einen Richtwert von 1,0 Mikrogramm pro Liter in Trinkwasser festgesetzt, der möglichst auch in Entwicklungs- und Schwellenländern eingehalten werden soll. In ähnlich geringen Konzentrationen wurden in den letzten Jahrzehnten im Trinkwasser auch andere Substanzen (emerging pollutants, contamination of emerging concern) detektiert, die wenn auch nicht unbedingt humantoxikologisch so aber zumindest ökotoxikologisch offensichtlich eine hohe Bedeutung haben.

Im durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie finanzierten Forschungsprojekt „Minimierung der Eutrophierung im Chao-See“ in China aus dem ein Großteil der Bevölkerung der Provinz An Hui mit Trinkwasser versorgt wird, wurden Untersuchungen zur Entfernung von Microcystin-LR aus dem Trinkwasser durchgeführt. Diese Arbeiten hat Frau Dr.-Ing. Wu an unserem Institut vorgenommen und erkannt, dass die von ihr untersuchten Verfahrenstechniken der Biofiltration ggf. auch für die vorgenannten Stoffgruppen wie z. B. Arzneimittelrückstände wirksam sein können und somit mit vergleichsweise niedrigen Kosten zur Minderung der o. g. weltweiten Probleme beitragen können.

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entfernung von Microcystin-LR sowie ausgewählter Arzneimittelrückstände aus Trinkwasser bzw. gereinigtem Abwasser unter Verwendung der Biofiltration. Dabei werden drei verschiedene Trägermaterialien Aktivkohle, Braunkohle und Basalt untersucht, weil sich die Materialien in ihrer spezifischen Oberfläche und Adsorptionsfähigkeit wesentlich unterscheiden.

Im Rahmen der Arbeit werden die Leistungsgrenzen der Filter aufgezeigt sowie die Zusammenhänge zwischen den Einflussfaktoren und den Reinigungsleistungen der

Biofilter beschrieben. Dabei sind als wichtigste Einflussfaktoren die Konzentration der jeweiligen Substanz, die Kontaktzeit und die Raumbelastung betrachtet.

Weiterhin werden in der vorliegenden Arbeit die Wirkmechanismen des Biofiltrationsprozesses untersucht und beschrieben. Während bei den Trägermaterialien Aktivkohle und Braunkohle Mechanismen der Adsorption sowie des biologischen Abbaus parallel ablaufen können und sich mit fortschreitenden Phasen der Filterlaufzeit verändern, kann für das Trägermaterial Basalt eine rein biologische Wirksamkeit unterstellt werden.

Ergänzend nimmt Frau Wu eine ökonomische Bewertung der von ihr untersuchten Verfahrensvarianten vor, wobei sie sachgerecht Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten auf der Grundlage derzeitig üblicher Marktpreise abschätzt. So kann Frau Wu aufzeigen, unter welchen Randbedingungen welche Verfahrenstechnik eine sachgerechte Problemlösung darstellt.

Insgesamt hat Frau Wu viele Aspekte aufgezeigt, die sowohl für weitere wissenschaftliche Bearbeitung des Themas als auch für Praktiker, die bereits heute derartige Anlage realisieren wollen, von großem Interesse sind.

Abschließend möchte ich allen genannten Projektbeteiligten, insbesondere dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für ihre fachliche, organisatorische und finanzielle Unterstützung danken.

Braunschweig im Januar 2015

Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl

Zusammenfassung

Neue Schadstoffe und Schadstoffgruppen, die sogenannten „emerging pollutants“, gelten seit einiger Zeit als eines der wichtigsten Themen in der Wasserwirtschaft. Zu diesen Stoffgruppen gehören Microcystin-LR ebenso wie Arzneimittelrückstände. Beide Stoffgruppen stellen für die menschliche Gesundheit und die aquatischen Lebewesen bereits eine nachweisbare Gefahr dar.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entfernung von Microcystin-LR und vier ausgewählten Arzneimitteln, Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin und Sulfamethoxazol mit dem Verfahren der Biofiltration. Untersucht wurden Biofilter mit drei verschiedenen Trägermaterialien, Aktivkohle, Braunkohle und Basalt. Die Reinigungsleistung der Biofilter mit Aktivkohle und Braunkohle als Trägermaterial hat sich bezüglich beider Stoffgruppen als sehr hoch erwiesen. Der Braunkohlefilter konnte bei beiden Stoffgruppen Entfernrungsraten von > 90% erzielen. Beim Aktivkohlefilter wurde für Microcystin-LR eine Entfernrungsrate von > 70% für Zulaufkonzentrationen bis zu 30 µg/L bzw. einer Raumbelastung von 30 µg/L·h erzielt, während bei den Arzneimitteln Entfernrungsraten von stets über 80% erreicht wurden. Der Basaltfilter zeigte sich im Vergleich leistungsschwächer. Für Microcystin-LR lag die mittlere Entfernrungsrate bei ca. 40%. Die Arzneimittel konnten teilweise nicht entfernt werden.

Bei der Entfernung von Microcystin-LR konnte festgestellt werden, dass sich die Entfernrungsgeschwindigkeit bei steigender Zulaufkonzentration oder Raumbelastung erhöht, welches auf eine Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Substratkonzentration hindeutet. Basierend auf der Annahme der Reaktionskinetik zwischen nullter und erster Ordnung in den Aktivkohle- und Braunkohlefiltern wurden folgende Modelle zur Beschreibung der Entfernung von Microcystin-LR ermittelt:

Aktivkohlefilter:
$$C_0 = e^{(1,33 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})} \cdot C_e$$

Braunkohlefilter:
$$C_0 = e^{(4,47 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})} \cdot C_e$$

Aus den Modellen geht hervor, dass die Entfernrungsrate von Microcystin-LR nicht allein von dem summarischen Parameter Raumbelastung, sondern jeweils separat von der Zulaufkonzentration und der Kontaktzeit beeinflusst wird.

Weiterhin wurden die beiden Mechanismen, der biologische Abbau und die Adsorption, im Biofilter mit adsorptiven Trägermaterialien untersucht. Die CSB-Entfernrung konnte zu 75% dem biologischen Abbau und zu 25% der noch vorhandenen oder durch Biomasse regenerierten Adsorptionskapazität zugeschrieben werden. Der biologische Abbau spielt daher beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter eine der Adsorption deutlich übergeordnete Rolle. Eine weitere Aufschlüsselung der Filtermechanismen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht vorgenommen werden.

In der Untersuchung der Wirtschaftlichkeit des Biofiltrationsverfahrens zeigte es sich, dass die Filterkontaktzeit die Kosten des Biofiltrationsverfahrens erheblich beeinflussen. Bei einer Filterkontaktzeit von weniger als 75 Minuten stellt sich das Biofiltrationsverfahren als ein wirtschaftlich konkurrenzfähiges Verfahren zu Adsorptionsverfahren mit Pulveraktivkohle oder granulierter Aktivkohle dar. Als Grund lässt sich anführen, dass das Verfahren auf biologischem Abbau basiert und daher mit niedrigem Materialverbrauch, im Vergleich zu Adsorptionsverfahren, verbunden ist.

Abstract

A number of new emerging pollutants have been detected in different matrices of our environmental system over the last decades. Due to their potential hazardous long-term impact on the aquatic system and human beings, their discovery has been drawing increasing attention. The target substances of this study are two groups of emerging pollutants. Microcystin-LR (MC-LR) is of major concern in regards to drinking water and pharmaceutical residues with respect to wastewater.

The objective of this thesis is to study the elimination of MC-LR and four selected pharmaceutical residues, diclofenac, ibuprofen, carbamazepine and sulfamethoxazole by using biologically active filters. Three different types of packing materials, activated carbon, lignite and basalt were investigated. As revealed by experimental results, biofilters with granular activated carbon (GAC) and lignite as packing materials proved highly efficient eliminating both target substances. The lignite filter reached steady removal efficiencies of > 90% for both target substances, even at filter loads as high as 60 µg/L·h for MC-LR. The GAC filter reached high removal efficiencies of over 70 % for MC-LR at an influent concentration of < 30 µg/L or at a filter load of < 30 µg/L·h. The removal efficiencies of the four pharmaceuticals by the GAC filter were steadily at over 80%. The basalt filter was significantly less efficient by comparison, with an average removal efficiency of 40% for MC-LR. The basalt filter also proved incapable of eliminating carbamazepine and sulfamethoxazole.

The experimental results indicated that the removal rates of MC-LR in both GAC and lignite filters increased with a rising influent concentration or filter load, thus suggesting a dependency of the substrate reaction rate on the substrate supply. Assuming a reaction kinetic between zero- and first-order, two models were developed to describe the removal of MC-LR by lignite- and GAC filters as a function of the MC-LR influent concentration and empty bed contact time (EBCT):

GAC filter:
$$C_0 = e^{(1,33 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})} \cdot C_e$$

Lignite filter:
$$C_0 = e^{(4,47 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})} \cdot C_e$$

The models suggest that the elimination of MC-LR in both GAC and lignite filters is influenced both by the influent concentration of MC-LR and the EBCT, instead of solely by the combination of both parameters, the filter load.

The thesis investigated the role of the biological degradation and adsorption mechanisms in the biofiltration process using adsorptive packing materials e.g. GAC. Experiments were carried out on parallel GAC filters with and without biological activities to study their efficiency of COD-elimination. While 75% of the COD-elimination was attributed to the biological degradation, the adsorption capacity of GAC was responsible for the remaining 25% of COD-removal. Biological degradation was therefore the more important mechanism in the biofiltration process. It could not

be clarified whether the adsorption capacity of GAC was not depleted or a result of the biological regeneration.

The economic feasibility of the biofiltration process was also investigated. The annual costs of biofiltration were compared to the powdered activated carbon (PAC) and GAC filtration processes in treating pharmaceutical residues in waste water. The selection of the EBCT affects the annual costs of the biofiltration process significantly. With an EBCT of 75 minutes or less, the biofiltration process can economically compete with both PAC and GAC processes. By comparison, with an EBCT of 2 h or more, the biofiltration process is at an economic disadvantage. For waste water treatment plants of fewer than 100,000 habitants, the biofiltration process presents itself as an economically viable option compared to both PAC and GAC processes.

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Biofilter	4
2.2	Microcystin-LR und dessen Entfernung.....	6
2.2.1	Cyanobakterien und Cyanotoxine.....	6
2.2.1.1	Cyanobakterien	6
2.2.1.2	Cyanotoxine	8
2.2.1.3	Problematik der Cyanotoxine und Wahrnehmung weltweit	11
2.2.2	Verfahren zur Reduzierung von Cyanotoxinen aus dem Trinkwasser	14
2.2.2.1	Ozonung.....	14
2.2.2.2	Chlorung.....	19
2.2.2.3	Adsorption mit Aktivkohle	24
2.2.2.4	Biofiltration.....	28
2.3	Arzneimittelrückstände und deren Entfernung	33
2.3.1	Verbrauchsmengen	33
2.3.2	Eintrag in die Umwelt.....	35
2.3.3	Risiken für die Umwelt und Gesundheit.....	39
2.3.4	Prioritäre umweltrelevante Stoffe.....	41
2.3.5	Leitlinien und Orientierungswerte	44
2.3.6	Verfahren zur Reduzierung von Arzneimittelrückständen im Abwasser ...	45
2.3.6.1	Adsorption mit Aktivkohle	45
2.3.6.2	Ozonung.....	47
2.3.6.3	Membranfiltration.....	49
2.3.6.4	Biofiltration.....	52
3	Methodik.....	57
3.1	Versuchsaufbau	57
3.1.1	1-Liter Filteranlagen.....	57
3.1.2	0,2-Liter Filteranlage.....	58
3.2	Versuchsmedium.....	58
3.3	Analytik.....	59

3.4	Chronologie Versuchsphasen	59
3.4.1	1-Liter Filteranlagen.....	59
3.4.2	0,2-Liter Filteranlagen.....	60
4	Untersuchungen zum Beladungszustand der Filtermaterialien	61
4.1	Batchversuche (Mär. 07 – Jul. 07).....	62
4.2	Durchlaufversuche (Jul. 07 – Aug. 07)	63
4.3	Batchversuche (Okt. 07 – Nov. 07)	64
4.4	Durchlaufversuche (Dez. 07).....	65
5	Untersuchungen zur Entfernung von Microcystin-LR	68
5.1	Versuchsreihe zur Entfernung von Microcystin-LR im Flusswasser	68
5.1.1	Microcystin-LR Elimination in Abhängigkeit von der Raumbelastung	73
5.2	Versuchsreihe zur Entfernung von Microcystin-LR in artificial fresh water	76
5.2.1	Elimination von Microcystin-LR in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration und der Kontaktzeit	77
5.2.2	Microcystin-LR Elimination in Abhängigkeit von der Raumbelastung	82
5.3	Reaktionsmodell.....	87
6	Untersuchungen zur Entfernung von Arzneimittelrückständen im Abwasser	94
6.1	Batchversuche (Jul. 11 – Aug. 11)	94
6.2	Respikingversuche (Jan. 12 – Feb. 12).....	100
6.3	Elimination der Arzneimittel in Abhängigkeit von der Raumbelastung.....	104
7	Untersuchungen zu Mechanismen im Biofilter	109
7.1	Auswahl des Sterilisationsverfahrens.....	110
7.2	Filterversuch.....	112
8	Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der Biofiltration zur Entfernung von Arzneimittelrückständen	116
8.1	Auswahl von Verfahren zur Entfernung von Arzneimittelrückständen im Abwasser	116
8.2	Ansätze zur Dimensionierung der nachgeschalteten Stufe zur Entfernung von Arzneimittelrückständen mit den ausgewählten Verfahren.....	118
8.2.1	Adsorptionsverfahren mit PAK.....	118
8.2.2	Adsorptionsverfahren mit GAK	119
8.2.3	Filtration mit BAK	120
8.3	Ansätze zur Berechnung von Investitions- und Betriebskosten	121

8.3.1	Investitionsabhängige Kosten	121
8.3.2	Betriebskosten	123
8.4	Größe der nachgeschalteten Stufe und Betriebsmittelverbrauch	125
8.5	Kosten und Kostenstrukturen einzelner Verfahren	126
8.5.1	Adsorptionsverfahren mit PAK.....	126
8.5.2	Adsorptionsverfahren mit GAK	130
8.5.3	Filtration mit BAK	135
8.6	Kostenvergleich.....	139
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	145
10	Literaturverzeichnis	149
11	Abbildungsverzeichnis.....	164
12	Tabellenverzeichnis.....	169

1 Veranlassung und Zielsetzung

In den letzten Jahrzehnten sind im Bereich der Wasserwirtschaft immer mehr Schadstoffe und Schadstoffgruppen bekannt geworden. Die Sammelbegriffe „emerging pollutants“ oder „contaminants of emerging concern“ wurden extra eingeführt, um das Vorkommen dieser erst im Laufe der 1990er Jahre oder später in der Umwelt entdeckten Verunreinigungen zu bezeichnen. Die entstandenen Herausforderungen durch die Entdeckung dieser neuen Schadstoffe und Schadstoffgruppen richten sich sowohl an die Bereiche der Trinkwasseraufbereitung als auch der Abwasserreinigung. Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung stellen sich Algentoxine als eine der bedeutsamsten Stoffgruppen unter den neuen Schadstoffen und Schadstoffgruppen dar. Die Spezies Microcystin-LR ist wegen ihrer Toxizität unter den Algentoxinen die am meisten untersuchte Spezies und die einzige Spezies, für die die WHO einen Richtwert von 1,0 µg/L im Trinkwasser herausgab. Im Bereich der Abwasserreinigung gehören Arzneimittelrückstände zu den prominentesten Stoffgruppen der neuen Schadstoffe. Die Algentoxine und Arzneimittelrückstände gehören beide aufgrund ihrer geringen Konzentration im Gewässer bzw. Abwasser zu der Gruppe der Mikroverunreinigungen.

Die Bedrohung der menschlichen Gesundheit durch Microcystin-LR und sonstige Algentoxine im Trinkwasser ist ein häufiges Problem in tropischen- und subtropischen Regionen und in Regionen mit ausgeprägter Verschmutzung der Oberflächengewässer. Die Ursachen des vermehrten Auftretens von Algentoxinen sind oft die unkontrollierte Einleitung von kommunalen und industriellen Abwässern und die intensiv betriebene Landwirtschaft, die dazu führen, dass übermäßig hohe Mengen an Phosphor und Stickstoff in Gewässer gelangen. Durch das Überangebot von Nährstoffen wird das Massenwachstum von Mikroalgen in Gewässern ermöglicht. Dies wird bekannterweise als Eutrophierung bezeichnet. Eine dominante Gruppe, die Blaualge, ist in der Lage, Toxine zu produzieren und freizusetzen. Die Nutzung von kontaminiertem Wasser mit Microcystin-LR und sonstigen Algentoxinen als Trinkwasser birgt erhebliche gesundheitliche Gefahren in sich. Die Toxine können Krankheiten von leichten Magen-Darm-Störungen bis hin zu Leberschädigungen verursachen. Viele Fälle sind bereits bekannt, die auf kontaminierte Wasserquellen durch Algenblüten zurückgeführt werden können.

Die Veranlassung zur Untersuchung der Entfernung von Microcystin-LR aus dem Trinkwasser war das Forschungsprojekt „Minimierung der Eutrophierung im Chaosee“ in China. Dieser fünftgrößte See in China mit einer größeren Wasserfläche als der Bodensee, der auch als Trinkwasserquelle dient, leidet bereits seit den 80er-Jahren wegen der oben genannten Ursachen unter dem Eutrophierungsproblem. Messungen haben bereits ergeben, dass Algentoxine mit dominierendem Anteil an Microcystin-LR teilweise mit sehr hohen Konzentrationen im See vorliegen (Yang et al. 2006). Handlungsbedarf ist in dieser Situation offenbar dringend erforderlich. Ähnliche Situationen wie im Chaosee sind in vielen Regionen Chinas weit verbreitet. Die dauerhafte Aufnahme von Algentoxin über das Trinkwasser wird von Yu (1995) als

eine Ursache der hohen Leberkrebsquote in China vermutet. Daher ist die Auseinandersetzung mit der Problematik dringend notwendig.

Die Gefährdung der menschlichen Gesundheit und der Umwelt durch die Verbreitung von Arzneimittelrückständen ist hingegen ein weltweites Problem. Stärker betroffen sind allerdings Länder mit hohem Wohlstand und entsprechend hohem Arzneimittelverbrauch. In Deutschland wächst seit der Wahrnehmung in den 90er-Jahren die Aufmerksamkeit für die Problematik der Arzneimittelrückstände. Insbesondere in den letzten zehn Jahren wurde das Thema mit intensiven Forschungsarbeiten und praktischen Umsetzungen begleitet.

Die negativen Auswirkungen einiger in der Umwelt vorzufindenden Arzneimittel auf aquatische Lebewesen sind bereits bekannt. Künstliche Östrogen im Ablauf von Kläranlagen kann z.B. bei männlichen Testfischen nach 10 Tagen eine Verweiblichung hervorrufen (Gibson et al. 2005). Diclofenac und Carbamazepin haben in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen nachweisbare Effekte bei Fischen gezeigt, wenn diese langfristig exponiert sind (Schwaiger und Triebkorn, 2005). Bei den meisten Arzneimitteln wird zurzeit noch von potentiellen Risiken ausgegangen. Die Verbreitung von Antibiotika in der Umwelt wird z.B. als bedenklich angesehen, da befürchtet wird, dass durch deren Vorkommen Bakterien eine Antibiotika-Resistenz ausbilden können. Auch wenn die Auswirkungen der Arzneimittelrückstände in der Umwelt auf die Menschen und Tiere noch nicht vollständig geklärt sind, ist es bereits jetzt erforderlich, Vorkehrungen zu treffen.

Viele Verfahren sind bereits labortechnisch oder im Pilotmaßstab untersucht worden, um Microcystin-LR oder Arzneimittelrückstände zu entfernen. Verfahren wie z.B. die Adsorption mit Aktivkohle oder die chemische Oxidation haben sich zwar als effektiv erwiesen und sich im Fall von Arzneimittelrückständen in der Praxis durchgesetzt, sie sind aber auch technisch aufwendig und bezüglich Energie und/oder Material verbrauchsintensiv. Daher ergibt sich die sinnvolle Überlegung, das Verfahren der Biofiltration für die Entfernung von Microcystin-LR oder Arzneimittelrückständen einzusetzen. Das Verfahren der Biofiltration ist im Vergleich zu den oben genannten Verfahren betrieblich weniger kompliziert und fordert einen niedrigeren Einsatz von Betriebsmitteln und Energie, welches das Verfahren umweltfreundlich darstellt. Die Biofiltration wird oft zur Geruchsbeseitigung in der Abluftreinigung eingesetzt. In der Abwasserreinigung wird das Verfahren überwiegend als nachgeschaltete Stufe zur sicheren Einhaltung der Ablaufgrenzwerte angewendet. Sontheimer und Haltrich (1979) konnten z.B. die Leistung des Biofilters zur Elimination der restlichen organischen Verbindungen im gereinigten Abwasser nachweisen. Vor diesem Hintergrund kann sich das Verfahren der Biofiltration auch als vielversprechendes Verfahren zur Elimination von Mikroverunreinigungen erweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entfernung von Microcystin-LR und Arzneimittelrückständen durch Biofilter. In erster Linie wird die Reinigungsleistung der Biofilter untersucht. Dabei werden drei verschiedene Trägermaterialien Aktivkohle, Braunkohle und Basalt eingesetzt. Die Materialien unterscheiden sich deutlich in ihrer spezifischen Oberfläche und Adsorptionsfähigkeit voneinander. Die jeweiligen

Leistungsgrenzen der Filter sollen im Rahmen der Untersuchungen aufgezeigt werden.

Die Zusammenhänge zwischen den Einflussfaktoren und den Reinigungsleistungen der Biofilter sollen in der Arbeit näher betrachtet werden. Als wichtigste Einflussfaktoren sind die Konzentration der Zielsubstanzen, die Kontaktzeit, womit die Biofilter betrieben werden und die Raumbelastung zu nennen, da diese die wichtigsten Elemente darstellen, die sich aktiv oder passiv auf den Biofiltrationsprozess auswirken. Darauf aufbauend wird angestrebt, die Reinigungsleistungen der Biofilter in Abhängigkeit von den genannten Einflussfaktoren mathematisch zu beschreiben.

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit ist die Auseinandersetzung mit den Wirkmechanismen des Biofiltrationsprozesses. Bei der Anwendung von adsorptiven Trägermaterialien wie Aktivkohle und Braunkohle können die Mechanismen der Adsorption und des biologischen Abbaus parallel nebeneinander ablaufen, wobei sich deren Gewichtungen und Bedeutungen auch noch in den fortschreitenden Phasen der Filterlaufzeit verändern. Es soll daher untersucht werden, ob und zu welchen Gewichtungen die beiden Mechanismen im Biofiltrationsprozess eine Rolle spielen. Diese Fragestellung wird anhand von zwei Ansätzen verfolgt:

1. Gegenüberstellung der Reinigungsleistung der adsorptiven und nicht adsorptiven Biofilter bezüglich organischer Verbindungen bei fortschreitender Filterlaufzeit und
2. Gegenüberstellung der Reinigungsleistungen eines adsorptiven Biofilters und eines sterilisierten adsorptiven Biofilters.

Durch diese zwei Ansätze soll der Beladungszustand der adsorptiven Biofilter ermittelt und die Gewichtung der Mechanismen der Adsorption und des biologischen Abbaus quantifiziert werden.

Die Untersuchung der Wirtschaftlichkeit der Biofiltration stellt einen weiteren Bestandteil dieser Arbeit dar. Die Investitions- und Betriebskosten des Biofiltrationsverfahrens mit Aktivkohlefilter werden mit denen der Adsorptionsverfahren mit Pulveraktivkohle oder granuliertem Aktivkohlefilter verglichen, die alle als nachgeschaltete Stufe für die Elimination von Arzneimittelnrückständen aus dem Abwasser eingesetzt werden sollen. Es soll dabei aufgezeigt werden, welche Kostenanteile für die dargestellten Verfahren entscheidend sind und ob und unter welchen Randbedingungen sich das Biofiltrationsverfahren als eine konkurrenzfähige Alternative zu den adsorptiven Verfahren herausstellt.

Vor dem Hintergrund der immer mehr in den Fokus der Wasserwirtschaft rückenden Problematik der Mikroverunreinigungen soll die vorliegende Arbeit insgesamt dazu beitragen, die Einsetzbarkeit des Verfahrens der Biofiltration zur Entfernung von Mikroverunreinigungen sowohl auf der technischen, als auch auf der wirtschaftlichen Ebene zu beleuchten. Die Arbeit soll zudem dazu dienen, weitere Erkenntnisse über die Mechanismen im Biofiltrationsprozess zu untersuchen, um eine bessere technische Umsetzung des Verfahrens zu ermöglichen.

2 Grundlagen

2.1 Biofilter

Mikroorganismen sind in der Lage, die Oberfläche von Trägermaterialien zu besiedeln, wenn sich diese Trägermaterialien in aquatischen Umgebungen befinden (Characklis und Marshall, 1990). Die immobilisierten Zellen vermehren sich und produzieren nebenbei extrazelluläre polymere Substanzen (EPS). Die schleimigen, gelartigen EPS bilden eine in sich verflochtene Matrix von Fasern, die eine Struktur darstellt. Die Zellen der Mikroorganismen sind in diese Struktur eingebettet. Diese Kolonie der Mikroorganismen mit der unterstützenden Struktur auf den Trägermaterialien wird als Biofilm bezeichnet. Ein Biofilter bezeichnet Filter, in denen der stoffliche Umsatz im Biofilm auf den Trägermaterialien biologisch erfolgt. Außer EPS und Mikroorganismen, die hauptsächlich aus Protozoen oder auch höheren Tieren bestehen, sind oft noch andere gelöste und abiotische Partikel im Biofilm enthalten, da der Biofilm eine adsorptive und poröse Struktur besitzt (Characklis und Marshall, 1990).

Der Aufbau des Biofilms in der vertikalen Richtung ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Im Oberflächenbereich, der nah an der flüssigen Phase liegt, herrscht ein aerobes Milieu. Mit zunehmender Tiefe gelangt immer weniger Sauerstoff in den Biofilm. Das Milieu wird im Basisbereich anaerob. Dort finden auch Reduktionsreaktionen wie z.B. Denitrifikation und Sulfat-Reduktion statt. Auch die Art des stofflichen Transports ändert sich in der vertikalen Richtung des Biofilms. Während im Oberflächenbereich der stoffliche Transport noch deutlich konvektiv erfolgt, wird er im Basisbereich fast ausschließlich durch die Diffusion angetrieben (ATV, 1997).

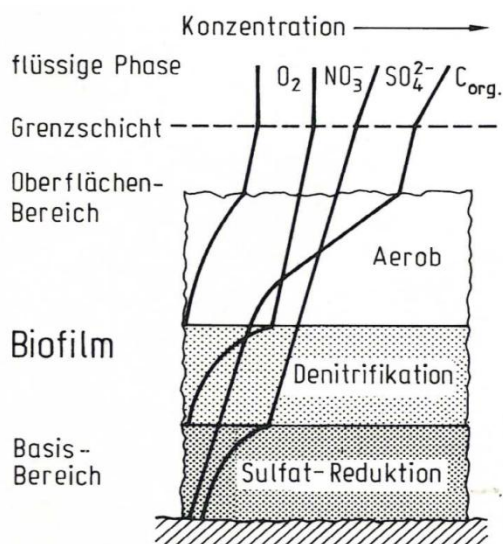


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Aufbaus von Biofilmen (ATV, 1997)

Die Arten der Mikroorganismen im Biofilm können je nach Umgebungsbedingungen stark variieren. Ähnlich wie bei suspendierten Mikroorganismen wird letztendlich das Wachstum solcher Arten gefördert, für die die Substrate und Rahmbedingungen besonders günstig sind. Anderes als suspendierte Mikroorganismen können allerdings die Arten im Biofilm durch ihr enges Zusammenleben einen besonders starken Synergieeffekt bilden, der durch einen kaskadenartigen Abbau der Substrate gekennzeichnet ist (ATV, 1997). Die Abbauprodukte einer Spezies können anschließend als Substrate einer anderen Spezies dienen. Dafür müssen nur kurze Wege im Biofilm zurückgelegt werden. Gegenüber der suspendierten Form bietet die Immobilisierung von Mikroorganismen im Biofilm noch viele andere Vorteile. Die Mikroorganismen sind besser geschützt vor Schwankungen der Umweltbedingungen; Nährstoffe werden akkumuliert und liegen lokal in hohen Konzentrationen vor; durch den Schutz des Biofilms und die Heterogenität wird ein relativ stabiler Lebensraum für viele verschiedenen Arten, auch hohe Tierarten wie Protozoen geschaffen. (ATV, 1997) Durch all diese Vorteile bietet sich der Biofilter als eine Verfahrensoption in der Abwasserbehandlung und ggf. auch in der Trinkwasseraufbereitung an.

Der Biofilter wird im Bereich der Abwasserreinigung zum Abbau von organischen Verbindungen, Stickstoff und Phosphor eingesetzt (ATV-DVWG, 2000). Dies geschieht sowohl als Haupt- als auch nachgeschaltete Reinigungsstufe. In der Abluftbehandlung findet die Biofiltration ebenfalls breite Anwendung. In der Trinkwasserbehandlung wird die Biofiltration eher selten eingesetzt.

Ein Biofilter wird in der Bauweise eines Raumfilters umgesetzt. Daher sind die technischen Ausrüstungen eines Biofilters vergleichbar mit denen eines üblichen Flockungsfilters (ATV-DVWG, 2000). Der Biofilter kann je nach Durchströmungsrichtung in Aufstrom- und Abstromfilter unterschieden werden. Nach der Orientierung der eingetragenen Luft- und Wasserströmungen kann zwischen Gleich- und Gegenstromfilter getrennt werden. Des Weiteren kann zwischen überstauten Filtern und Trockenfiltern oder, nach der Betriebsart, zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Filtern unterschieden werden. In Abbildung 2-2 ist ein typisches Biofiltersystem zur Abwasserreinigung schematisch dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Aufstromfilter. Die Möglichkeit zur Rückspülung mit Luft und Wasser ist ebenfalls gegeben.

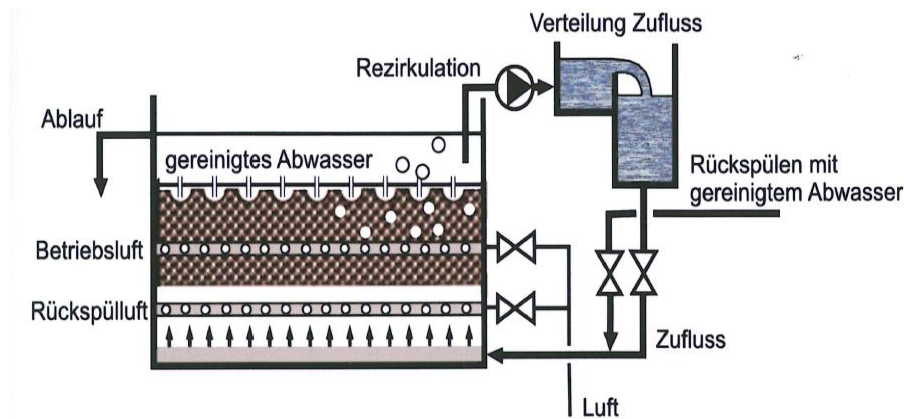


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines typischen Biofiltersystems (Gujer, 2007)

Die Rückspülung des Biofilters in regelmäßigen zeitlichen Abständen wird meistens vorgesehen, um die Feststoffanlagerungen zu entfernen. Je nach der Intensität und Häufigkeit der Rückspülung wird der Biofilm mehr oder weniger beeinflusst (ATV, 1997). Eine zu häufige oder zu intensive Rückspülung kann die bereits angesiedelte Biomasse und somit die Reinigungsleistung des Biofilters für eine bestimmte Zeitdauer nach der Rückspülung stark beeinträchtigen und sollte vermieden werden.

Als Trägermaterialien kommen einige Materialien in Frage. Bekannte Materialien sind z.B.: Blähton, Anthrazit, Braunkohle, Quarzsand, Basalt oder Aktivkohle (ATV, 1997). Für das Wachstum der Mikroorganismen sind solche Materialien besonders günstig, die eine hohe spezifische Oberfläche und eine poröse Struktur besitzen (ATV, 1997). Diese beiden Eigenschaften sind bei der Aktivkohle besonders ausgeprägt. Ein weiterer nennenswerter Vorteil der Aktivkohle als Trägermaterial im Biofilter ist ihre Adsorptionsfähigkeit. Laut Wolfgang (2002) wird die Fixierung von Mikroorganismen an der Oberfläche der Aktivkohle durch ihre Adsorptionsfähigkeit begünstigt.

2.2 Microcystin-LR und dessen Entfernung

2.2.1 Cyanobakterien und Cyanotoxine

2.2.1.1 Cyanobakterien

Cyanobakterien sind mikroskopisch kleine, ein- oder mehrzellige Bakterien, die bestimmte Eigenschaften von Algen besitzen, wie z.B. die Struktur der Zellwände, Farbpigmente und die Fähigkeit der Photosynthese (Chorus, 2001). Sie besitzen jedoch im Gegensatz zu Algen keinen echten Zellkern und gehören somit zu den Prokaryoten. Einige Cyanobakterien enthalten in ihren Zellen blaue Farbpigmente und weisen eine blaugüne Farbe auf. Daher werden Cyanobakterien auch „Blaualgen“ genannt.

Laut der Taxonomie-Datenbank des US-amerikanischen National Center for Biotechnology Information (NCBI) sind sieben Ordnungen mit insgesamt über 2000 Arten bekannt: Chroococcales, Gloeobacterales, Nostocales, Oscillatoriales, Pleurocapsales, Prochlorales und Stigonematales. Sie sind einzellig oder aggregieren sich in Kolonien oder Zellfäden (Abbildung 2-3). Die Vermehrung bei Cyanobakterien erfolgt ausschließlich asexuell durch Zellteilung oder Knospung. Zellfäden können sich auch in kleine Stücke oder Fadenabschnitte (Homogonien) aufspalten, aus denen neue Kolonien oder Zellfäden entstehen.

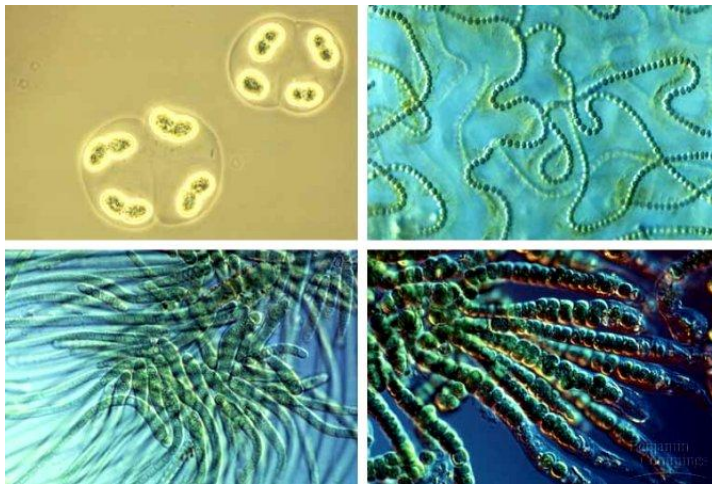


Abbildung 2-3: Morphologie der Cyanobakterien (munawarsmanti.blogspot.de)

Die Mehrheit der Cyanobakterien ist aerob photoautotroph. Zum Leben benötigen sie lediglich Wasser, Kohlendioxid, anorganische Substanzen und Licht. Der Metabolismus basiert in der Regel auf Photosynthese. Manche Spezies sind auch in der Lage, über längere Zeit in der Dunkelheit zu überleben. Darüber hinaus können sich einige Cyanobakterien-Spezies fakultativ heterotroph ernähren (Fay, 1965).

Cyanobakterien besiedeln vermutlich schon seit etwa 3,5 Milliarden Jahren die Erde und es wird ihnen zugeschrieben, dass sie durch ihren Stoffwechsel zu der Anreicherung der Atmosphäre mit Sauerstoff einen wesentlichen Beitrag geleistet haben (Krüger, 2010).

Cyanobakterien sind sehr anpassungsfähig und fast in allen terrestrischen und aquatischen Lebensräumen zu finden, sei es im Süßwasser, im Meer, oder sogar im Boden und Gestein. Sie sind besonders resistent und können unter extremen Bedingungen leben, wo keine anderen Mikroalgen mehr zu finden sind. Manche im Süßwasser lebenden Cyanobakterien können z.B. hohe Salzkonzentrationen tolerieren. In Salzsümpfen und Salzseen wurden Cyanobakterien gefunden, die bei Salzkonzentrationen von 3 bis 4 Mol pro Liter wachsen können (Reed et al. 1984). Sie besiedeln auch nahezu unfruchtbare Gebiete, wie z.B. Vulkanaschen oder die Wüste (Jaag, 1954; Dor und Danin, 1996). Eine weitere beachtliche Eigenschaft der Cyanobakterien ist die Fähigkeit, extreme Temperaturen auszuhalten. So wurden sie

sowohl in heißen Quellen als auch in Seen an Nord- und Südpol gefunden (Castenholz, 1973; Skulberg, 1996).

Stilles Gewässer ist der von Cyanobakterien am meisten besiedelte Lebensraum. Sie können sich sowohl in oberflächennahen als auch tiefen Schichten aufhalten (Whitton, 1992). Das bei vielen Spezies in den Zellen vorhandene Gasvesikel ermöglicht es ihnen, die vertikale Höhe im Wasserkörper zu regulieren (Walsby, 1978). Manche besiedeln auch die Felsen oder die Sedimente. Bei einem eutrophen Zustand des Gewässers kommt es häufig zur Massenentwicklung von Cyanobakterien, der sogenannten „Algenblüte“. Eine Kombination von Stickstoffmangel und Phosphatüberschuss kann die Massenentwicklung einer solchen Algenblüte sogar besonderes begünstigen, da manche Cyanobakterien in der Lage sind, unter stickstofflimitierenden Bedingungen Stickstoffgas direkt aus der Atmosphäre in Ammonium umwandeln und somit organischen Stickstoff für ihr Wachstum zu erzeugen. In einer Algenblüte wird das biotische System von Cyanobakterien dominiert. Sie besiedeln den ganzen Wasserkörper und bilden teilweise auf der Oberfläche eine teppichartige Schicht (Abbildung 2-4). Da ihre Stoffwechselprodukte mehrere Toxine beinhalten, führen solche Algenblüten zu großen Gefahren bei der Wassernutzung. Nutztiere können sich durch Wassertrinken oder Schlucken von Cyanobakterien vergiften. Auch Haut- oder Augenkontakt mit dem Wasser kann für Menschen gesundheitlich schädlich sein. Auf die Problematik der Cyanotoxine wird in Abschnitt 2.2.1.2 näher eingegangen.



Abbildung 2-4: Links: mit Algenblüte kontaminiertes Seewasser aus dem Chaoosee gegenüber Leitungswasser; Rechts: Algenblüte im Chaoosee

2.2.1.2 Cyanotoxine

Als Cyanotoxine wird eine ganze Gruppe diverser Toxine bezeichnet, die von Cyanobakterien als Metabolite ausgeschieden werden. Sie sind sowohl in chemischer als auch toxikologischer Sicht giftig (Chorus, 2001). Es ist jedoch nicht eindeutig geklärt, welche Bedeutung die Freisetzung von toxischen Metaboliten für die Cyanobakterien hat. Vermutet wird, dass sich Cyanobakterien dadurch vor natürlichen Feinden schützen.

Nach ihrer jeweiligen Wirkungsweise werden Cyanotoxine in drei Gruppen eingeteilt. Hepatotoxine, darunter Microcystine und Nodularine, hemmen die Aktivität von Proteinphosphatasen in Leberzellen, führen zu erhöhtem phosphoryliertem Zustand der Proteine und letztendlich irreversiblen Leberschäden. Neurotoxine blockieren die neuronale Signalübertragung und können zu Lähmung oder Krämpfen führen, die im schlimmsten Fall in Erstickung enden. Cytotoxin stört den Aufbau von Proteinen und verursacht Nieren- oder Leberversagen (WHO, 2003). Eine Liste der Cyanotoxingruppen zusammen mit ihrer letalen Dosis, den produzierenden Arten sowie ihren toxischen Wirkungen ist Tabelle 2-1 zu entnehmen. Es wird angenommen, dass die Liste bereits alle für die menschliche Gesundheit signifikanten Cyanotoxine enthält. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die Liste längst nicht alle Cyanotoxine erfasst und regelmäßig weitere neue Arten entdeckt werden (Yoo, 1995).

Tabelle 2-1: Cyanotoxine und ihre Toxizität^a (WHO, 2003), übersetzt

Cyanotoxins	LD ₅₀ (i.p. Maus) ^b für reine Toxin (µg/kg)	bekannte produzierende Arten	Mechanismen der Toxizität
Proteinphosphatasen-Inhibitor (zyklische Polypeptide mit Aminosäure ADDA)			
Microcystin im Allgemeinen (60 Arten)	45 → 1000	Microcystin, Planktothrix, Oscillatoria, Nostoc	Hemmung von Proteinphosphatasen
Microcystin-LR	60 (25 – 125)	Anabaena, Anabaenopsis	durch kovalente Bindung und verursachen
Microcystin-YR	70	Hapalosiphon	Leberblutung; kumulative Schäden sind möglich
Microcystin-RR	300 – 600		
Nodularin	30 – 50		
Neurotoxin			
Anatoxin-α (Alkaloid)	250	Anabaena, Oscillatoria, Aphanizomenon, Cylindrospermum	Hemmung von postsynaptischer Depolarisation
Anatoxin-α (s) (Phosphorsäureester)	40	bekannt sind nur zwei Arten von Anabaena, Aphanizomenon	Hemmung von Acetylcholinesterase, Hemmung von Natriumkanälen
Saxitoxin (Carbamat Alkaloid)	10 – 30	Anabaena, Lyngbya, Cylindrospermopsis raciborskii	
Cytotoxin			

Cylindrospermopsin (Alkaloid)	2100 innerhalb 1 d 200 innerhalb 5-6 d	Cylindrospermopsis raciborskii	Hemmung von Proteinbiosynthese, substantielle kumulative Toxizität
----------------------------------	---	-----------------------------------	---

^a Quellen: Turner et al., 1990; Kuiper-Goodman et al., 1999; Sivonen und Jones, 1999

^b LD₅₀ = letale Dosis₅₀ (die Menge eines Chemikaliens, bei der im Durchschnitt 50% der Versuchstiere sterben;

i.p. = intraperitoneal

Unter den drei genannten Cyanotoxingruppen sind Hepatotoxine und Neurotoxine die am meisten verbreiteten Cyanotoxine. Viele Cyanobakterien enthalten beide Toxine gleichzeitig.

Cyanobakterien, die sich in der Wachstumsphase befinden und Cyanotoxine produzieren, scheinen sie in ihren Zellen zu speichern (intrazellulär). Die Freisetzung von Cyanotoxinen in die Umgebung findet überwiegend in den Phasen statt, wenn die Zellen sterben und sich auflösen (Chorus und Bertram, 1999). Im Regelfall werden während einer wachsenden Algenblüte wenig extrazelluläre Cyanotoxine produziert. Die im Wasser gelösten Cyanotoxine werden oft im Bereich 0,1 – 10 µg/L gemessen (Lindholm and Meriluoto, 1991; Jones and Orr, 1994; Lahti et al., 1997; Ueno et al., 1996; Tsuji et al. 1996), wobei die intrazelluläre Konzentration meistens erheblich höher ist (Chorus und Bertram, 1999). Bei älterer oder degressiver Algenblüte kann die gelöste Cyanotoxinkonzentration im Vergleich deutlich höher sein. Die Konzentrationen von Microcystin im Wasser können bis zu 25.000 µg/L und von Anatoxin-a(S) bis zu 3.300 µg/L betragen (Henriksen et al., 1997; Chorus, 1998).

Microcystine sind die am häufigsten vorkommenden und am meisten verbreiteten Cyanotoxine und werden deshalb besonders intensiv untersucht. Sie sind zyklische Polypeptide mit der untypischen Aminosäure ADDA als Baustein, die innerhalb der Cyanotoxine nur Microcystine und Nodularine besitzen. Bisher sind über 80 Microcystin-Kongenere bekannt, wobei die Methylgruppen und die zwei Aminosäuren je nach Microcystinvariante variabel sind. Eine Variante davon ist Microcystin-LR (MC-LR), das oft als das am häufigsten vorkommende Microcystin genannt wird. Die Abkürzung LR steht für die variablen Aminosäuren Leucin (L) und Arginin (R). Wegen ihrer hohen toxischen Wirkung ist Microcystin-LR auch das am meisten und besten untersuchte Cyanotoxin.

MC-LR hat eine molekulare Masse von 995,17 g/mol. In pH-neutralem Wasser gelöst nimmt das MC-LR-Molekül vermutlich ein Volumen von 2,63 m³ ein. Als größte Molekül-Länge wird 1,9 nm berechnet (Pendleton et al., 2001). Die Strukturformel von MC-LR zeigt Abbildung 2-5.

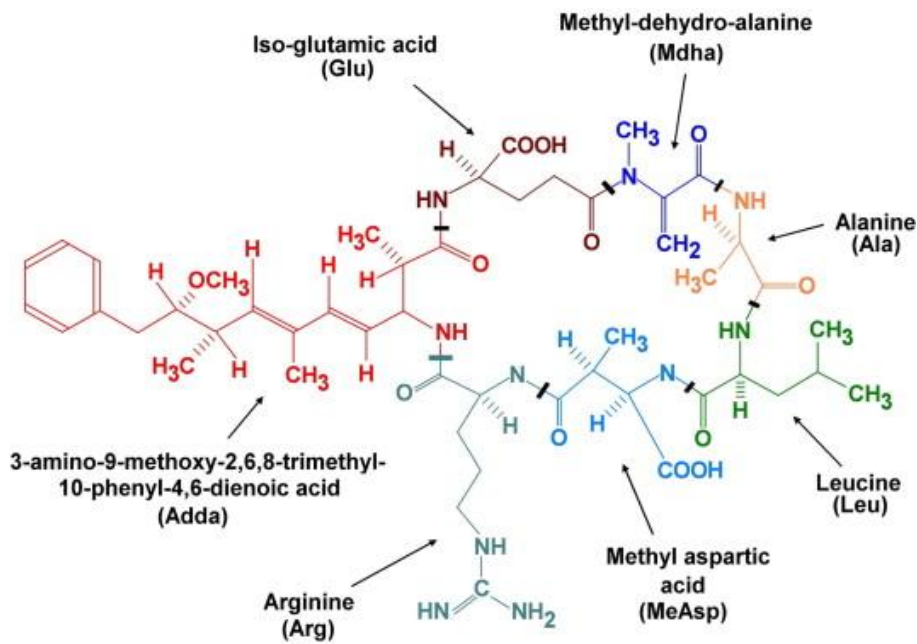


Abbildung 2-5: Strukturformel von MC-LR (Merel et al. 2009)

Die toxische Wirkung von Microcystinen kann sowohl akut als auch chronisch sein. Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass Versuchsmäuse bei akuter Dosis bereits innerhalb weniger Stunden an schwerer Leberblutung sterben (Chorus und Bertram, 1999). Chronisch können Microcystine durch zwei Wege Schaden zufügen: progressive Zerstörung der Leberzellen oder Förderung der Tumorbildung (Falconer et al., 1988). Es wurde auch gezeigt, dass sich die Toxizität der Microcystine akkumulieren kann. In dieser Hinsicht gab die WHO 1998 einen vorläufigen Richtwert von 1 µg/L für Microcystin-LR im Trinkwasser heraus, der die Langzeitgefahr durch Trinkwasserkonsum ausschließen soll.

2.2.1.3 Problematik der Cyanotoxine und Wahrnehmung weltweit

Die Massenentwicklung von Cyanobakterien und die dadurch verursachte Vergiftung von Menschen und Tieren sind seit sehr langer Zeit bekannt. Von ersten Todesfällen durch den Konsum von algenbelastetem Seewasser wurde bereits vor 1000 Jahren in Südchina berichtet. Die Wissenschaft ist jedoch erst nach Berichten von Landwirten und Tierärzten über Tierverschüttungen auf die Problematik aufmerksam geworden. Der erste vollständige dokumentierte Fall waren der Tod von Nutztieren 1878 in Australien, nachdem die Tiere das Seewasser des Lake Alexandrina getrunken haben, das massenhaft *Nodularia spumigena* enthielt (Francis, 1878). In Abbildung 2-6 werden Länder ausgewiesen, in denen Cyanobakterienblüten bereits beobachtet wurden, wobei daraus nicht abgeleitet werden kann, dass Vergiftungsfälle vorgekommen sind.

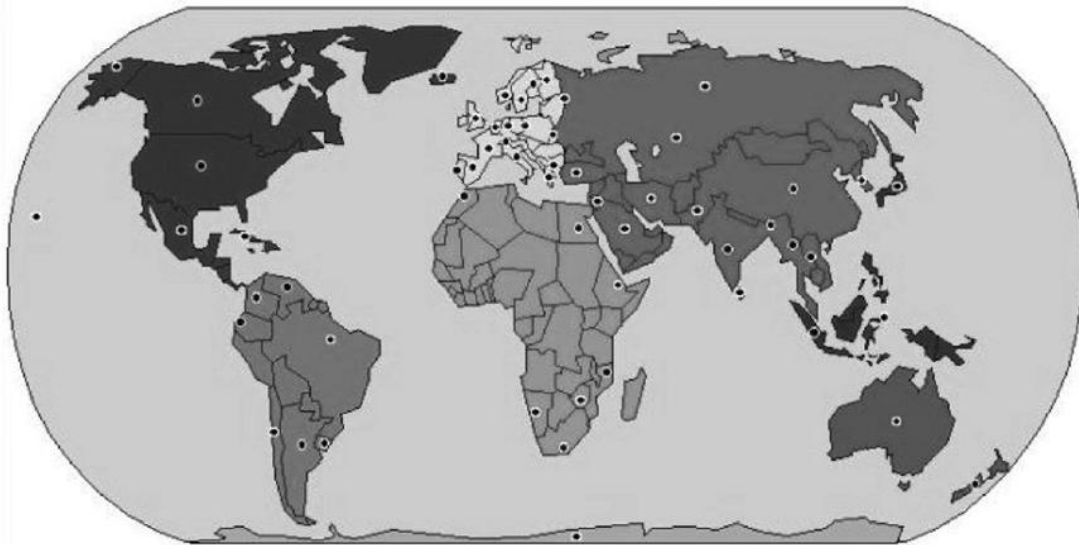


Abbildung 2-6: Länder, in denen Ereignisse von Cyanobakterienblüten dokumentiert wurden. Die Punkte weisen nicht auf die Anzahl der Ereignisse hin. In den meisten Fällen entspricht ein Punkt mehreren Cyanobakterienblüten in der Region. Allerdings wurde nicht in jedem Ereignis von Vergiftungsfällen berichtet. Die Farben kennzeichnen die Kontinente. (Hudnell, 2008)

Von Vergiftungsfällen durch Cyanobakterien wurde in vielen Ländern berichtet, unter anderem in Brasilien, Australien und den U.S.A. Einer der bisher bekanntesten Fälle war die Microcystin-Vergiftung von 117 Dialysepatienten 1996 in einem Krankenhaus in Caruaru, Brasilien. Nach einer routinemäßigen Hämodialyse entwickelten sich bei den Patienten Symptome akuter Hepatitis und Leberversagen, die zu 50 Toten geführt haben. 47 Todesfälle könnten auf MC-LR-kontaminiertes Dialysewasser zurückgeführt werden (Jochimsen et al., 1998). 1988 brach in der Region Paulo Afonso in Brasilien nach der Überflutung des Itaparica-Dammes eine Magen-Darm-Epidemie aus. 2000 Infektionen und 88 Todesfälle wurden registriert. Ursache war das durch eine erhöhte Aufenthaltszeit des Wassers in der Talsperre geförderte Wachstum von Cyanobakterien und die Freisetzung von Toxinen (Teixera et al., 1993). 1981 mussten in New South Wales, Australien 140 Kinder ins Krankenhaus eingewiesen werden, nachdem sie mit *Cylindrospermopsis raciborskii* kontaminiertes Trinkwasser konsumierten. In den U.S.A ereignete sich der einzige Todesfall 2002 in Wisconsin. Ein Siebzehnjähriger starb, nachdem er Kontakt mit dem kontaminierten Wasser eines Tümpels auf einer Golf-Anlage hatte (Chorus, 2005).

Aus Südostasien, Südamerika (außer Brasilien), Afrika und dem Nahen Osten sind weniger Fälle bekannt. Da es jedoch bekannt ist, dass tropische und subtropische Regionen mehr von der Problematik der Cyanotoxine bedroht werden, ist die geringe Fallzahl eher darauf zurückzuführen, dass die Wahrnehmung der Problematik und die Forschungstätigkeiten in diesen Ländern noch sehr mangelhaft sind.

Auf der 5th International Conference on Toxic Cyanobacteria konnte durch eine Umfrage der teilnehmenden 25 Länder bestätigt werden, dass die Problematik der

Cyanobakterien und Cyanotoxine nicht regional beschränkt, sondern weltweit verbreitet ist. Unter den 25 Ländern gaben 24 bzw. 22 Länder an, dass die Massenentwicklung von Cyanobakterien bzw. Cyanotoxinorkommen in ihren Ländern häufig oder gelegentlich beobachtet wurde (Jones und Chorus, 2001). Außer Zentralafrika und dem Nahen Osten waren nahezu alle Regionen unter den 25 Ländern vertreten.

Richtwerte für Cyanotoxine wurden bisher in mehr als 8 Ländern eingeführt. Sie basieren meistens auf dem Leitwert der WHO von 1,0 µg/L bezogen auf MC-LR im Trinkwasser. In Australien darf die Konzentration von Microcystinen (total) als MC-LR-Toxizitätsäquivalent den Grenzwert von 1,3 µg/L im Trinkwasser nicht überschreiten (Australian Drinking Water Guidelines 2011). Grenzwerte für Nodularin, Cylindrospermopsin und Saxitoxin wurden aufgrund unzureichender Daten nicht aufgenommen. Die entsprechende Behörde soll jedoch bei Massenvorkommen dieser Spezies alarmiert werden. Neuseeland schreibt unter allen Ländern die ausführlichsten Grenzwerte für einzelne Cyanotoxine vor. Grenzwerte sind für Microcystine (total) (1,0 µg/L), Anatoxin-a (6,0 µg/L), Anatoxin-a(s) (1,0 µg/L), Cylindrospermopsin (1,0 µg/L), Homoanatoxin-a (2,0 µg/L), Nodularin (1,0 µg/L) und Saxitoxin (3,0 µg/L) vorgesehen (Drinking Water Standards for New Zealand, 2008). Brasilien sieht ebenfalls einen verbindlichen Grenzwert für Microcystin von 1,0 µg/L vor, wobei keine Variantenunterscheidung gemacht wird. Darüber hinaus werden für Saxitoxin und Cylindrospermopsin jeweils Richtwerte von 3,0 sowie 15,0 µg/L empfohlen (Chorus, 2006). Der Grenzwert für Microcystin von 1,0 µg/L wird auch in Spanien ohne Variantenunterscheidung aufgeführt (Chorus, 2006). Die Länder Kanada, Tschechien, Frankreich und Polen haben in Anlehnung an die WHO Grenzwerte für MC-LR eingeführt, die mit Ausnahme von Kanada (1,5 µg/L) bei 1,0 µg/L liegen (Chorus, 2006). In Deutschland liegen keine verbindlichen Grenzwerte für Cyanotoxine vor. Die Trinkwasserverordnung fordert jedoch, dass im Trinkwasser keine Substanzen in Konzentrationen enthalten sein dürfen, die eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit darstellen. Bei Bedarf soll sich am Leitwert der WHO orientiert werden (Chorus, 2006).

Bisherige Überwachungsprogramme, die die Problematik der Cyanobakterien und Cyanotoxine adressieren, entsprechen weder vom Umfang, noch von der Intensität her dem Ausmaß des Cyanobakterien- und Cyanotoxinorkommens. Die meisten Studien entstehen aus Initiativen individueller Arbeitsgruppen. Systematische Monitoringprogramme auf Landesebene sind eher die Seltenheit. Daher laufen solche Überwachungsprogramme im Rahmen von Forschungsstudien meistens nur räumlich punktuell und über eher einen kurzen Zeitraum ab. Zudem ist die Mehrzahl der Überwachungsprogramme erst in den letzten 10 Jahren entstanden, sodass bisher viele eine eher kurze Laufzeit haben (Jones und Chorus, 2001). Insgesamt konzentrieren sich die Monitoringprogramme viel mehr auf Cyanobakterien als auf Cyanotoxin. Die Überwachung von Cyanobakterien wird oft als Teil eines Monitoringprogramms für Phytoplankton von Talsperren- und Trinkwasserwerken integriert; sie wird jedoch oft nicht als Schwerpunkt eines solchen Programmes betrachtet. Auch wenn von Cyanobakterienorkommen berichtet wird, wird

normalerweise nicht mit entsprechenden Handlungsmaßnahmen reagiert. Die Verwendung von Monitoringdaten als Indikator für potentielle Toxizitätsprobleme kommt noch sehr selten vor (Jones und Chorus, 2001).

Vereinzelte Überwachungsprogramme sind aus manchen Ländern wie z.B. Neuseeland, Australien, China, Thailand, Brasilien, Südafrika und Deutschland bekannt (Jones und Chorus, 2001). Für einige Wasserkörper wie z.B. Lake Kinneret in Israel sind auch Monitoringprogramme vorhanden. Insgesamt gesehen ist die Überwachung von Cyanotoxinvorkommen jedoch noch sehr dürftig. Da Cyanotoxin als eine der für die menschliche Gesundheit am bedenklichsten Substanzen betrachtet wird, ist hier ein Handlungsbedarf dringend gegeben.

2.2.2 Verfahren zur Reduzierung von Cyanotoxinen aus dem Trinkwasser

Die Leistungsfähigkeit eines Trinkwasserwerks, Cyanotoxine zu entfernen, hängt stark von den Toxinvarianten und -konzentrationen ab. Außerdem hat die Form der Toxine, ob sie intrazellulär oder extrazellulär vorliegen, einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz. Die Entfernung von gelösten, extrazellulären Cyanotoxinen stellt normalerweise verfahrenstechnisch die größte Herausforderung dar und ist zudem kostenintensiv, weil die übliche Verfahrenskette in der Trinkwasseraufbereitung, bestehend aus Flockung, Sedimentation und Filtration, nicht für die Entfernung gelöster Cyanotoxine ausgelegt ist und dementsprechend um zusätzliche Verfahrensschritte ergänzt werden muss. Eine Reihe von Verfahren ist bisher bereits untersucht worden, um Cyanotoxine aus dem Trinkwasser zu entfernen. Im Folgenden werden die vier am häufigsten untersuchten Verfahren Ozonierung, Chlorung, Adsorption und Biofiltration im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit zur Entfernung von Cyanotoxinen dargestellt.

2.2.2.1 Ozonung

Ozon besitzt ein hohes Oxidationspotential. Im Prozess der Ozonung sind zwei Oxidationsmittel beteiligt, das Ozon und die sich beim Zerfall des Ozons bildenden OH-Radikale. Während Ozon selektiv ist und hauptsächlich mit Doppelbindungen, aktiven aromatischen Verbindungen und neutralen Aminogruppen reagiert, sind OH-Radikale eher unspezifisch und greifen allgemein Kohlenstoff-Verbindungen an (von Gunten 2007).

Ausgehend von der Eigenschaft von Ozon, Doppelbindungen selektiv anzugreifen, bietet die Doppelbindung der ADDA-Seitenkette des Microcystinmoleküls einen besonders guten Angriffspunkt. Da die ADDA-Seitenkette direkt mit der Toxizität des Microcystins zusammenhängt, ist deren Zersetzung ausgesprochen wichtig. Tatsächlich wurde auch beobachtet, dass ein wesentlicher Angriff von Ozon auf die ADDA-Kette ausgeübt wird (Miao et al., 2010). In einer anderen Untersuchung konnten Abbauprodukte von MC-LR identifiziert werden, die den Abbau der ADDA-

Kette bestätigten (Hoeger, 2003). Insgesamt wurde schon in vielen Arbeiten berichtet, dass die Ozonung ein sehr effektives Verfahren ist, um Cyanotoxine abzubauen, auch bei extrem hohen Konzentrationen (Miao et al., 2010; Al Momani und Jarrah, 2010).

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon mit Cyanotoxinen ist sehr hoch. Onstad et al. (2007) untersuchten die Reaktion von Ozon mit MC-LR, Cylindrospermopsin und Anatoxin-a. Bei einer Ozonkonzentration von 1 mg/L lagen die Halbwertszeiten der drei Cyanotoxine zwischen 0,08 und 0,52 sec. Die Reaktionen wurden mit einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung nachgebildet. Die Autoren gaben die Reaktionskonstanten bei einem pH-Wert von 8 wie folgend an:

Tabelle 2-2: Reaktionskonstante von MC-LR, Cylindrospermopsin und Anatoxin-a bei pH = 8 nach Onstad et al. (2007)

pH-Wert	MC-LR	Cylindrospermopsin	Anatoxin-a
8	$4,1 \pm 0,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Eine pH-Abhängigkeit der Reaktionskonstante stellten Onstad et al. (2007) bei Cylindrospermopsin und Anatoxin-a festgestellt. Die Reaktionen liefen bei niedrigeren pH-Werten deutlich langsamer ab. Die gleiche pH-Abhängigkeit der Reaktionskonstante von Cylindrospermopsin und Anatoxin-a wurde auch von Westrick et al. (2010) beobachtet. Er gab an, dass eine Abhängigkeit für Anatoxin-a im pH-Bereich 7 bis 10 und für Cylindrospermopsin im pH-Bereich 4 bis 10 vorlag. Bei MC-LR war die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen pH 6 und 8 pH-unabhängig (Onstad et al., 2007).

Shawwa und Smith (2001) ermittelten die Reaktionskonstante bei der Ozonung von MC-LR und darüber hinaus die pH- sowie Temperaturabhängigkeiten. Folgende Konstanten gaben die Autoren an:

Tabelle 2-3: Reaktionskonstante von MC-LR bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen nach Shawwa und Smith (2001)

pH-Wert	Temperatur		
	10°C	20°C	30°C
2	$5,80 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,02 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,61 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
4	$4,41 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6,52 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$9,50 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
7	$2,32 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,80 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,22 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Es wurde dabei eine pH-Abhängigkeit für MC-LR in einem breiteren pH-Bereich festgestellt. Eine Temperaturabhängigkeit bestand ebenfalls, wobei sich die Reaktionskonstanten beim Temperaturanstieg erhöhen. Die von Shawwa und Smith (2001) bestimmten Reaktionskonstanten von MC-LR waren um eine Größenordnung niedriger als die Ergebnisse von Onstad et al. (2007). Vermutet wurde von Onstad et

al. (2007), dass in der Untersuchung von Shawwa und Smith (2001) Ozonreste ebenfalls die Wellenlänge von 238 nm adsorbierten und somit die Messung von MC-LR verfälschten.

Die für die Oxidation von Cyanotoxinen erforderliche Ozondosis und Reaktionszeit wurden von mehreren Autoren untersucht. Himburg et al. (1989) untersuchten unter anderen die Kombination von Ozonung mit nachfolgender Flockung, Filtration und Chlorung. Bei der Ozonung wurde eine Ozondosis von 1 mg/L und eine Kontaktzeit von 30 min eingestellt. Die Konzentrationen der vier untersuchten Hepatotoxine lagen jeweils bei 30 – 58 µg/L. Es konnte eine hundertprozentige Reduktion aller Hepatotoxine erreicht werden. Dieselbe Verfahrenskombination ohne Ozonung lieferte hingegen nur Reduktionsraten von unter 32%. Daher ist der Beitrag der Ozonung als wesentlich für die Eliminationsleistung anzusehen. Es wurde allerdings auch festgesellt, dass bei niedrigeren Ozondosen von 0,2 und 0,6 mg/L die Reduktionsraten entsprechend zurückgingen.

In der Arbeit von Hoeger et al. (2002) wurde bei einer Ozondosis von 0,5 mg/L und einer Kontaktzeit von 9 min die Ausgangskonzentration von MC-LR von 10 µg/L vollständig entfernt.

Al Momani et al. (2008) untersuchten die Ozonung von MC-LR und -RR bei hohen Konzentrationen im mg/L-Bereich und erreichten bei den in Tabelle 2-4 angegebenen Ozondosen und einer Kontaktzeit von 90 sec eine vollständige Entfernung.

Tabelle 2-4: Erforderliche Ozondosis für eine vollständige Entfernung von MC-LR und -RR der gegebenen Konzentrationen nach Al Momani et al. (2008)

	MC-LR		MC-RR	
	1,0 mg/L	5,0 mg/L	1,0 mg/L	1,5 mg/L
Ozondosis für eine vollständige Entfernung	0,6 mg/L	2,4 mg/L	0,75 mg/L	1,1 mg/L

Bei Anwesenheit von organischen Stoffen wächst der Ozonbedarf entsprechend. Dies konnte in Untersuchungen von Shawwa und Smith (2001), Onstadt et al. (2007), Rositano et al. (2001), Hoeger et al. (2002) und Rodriguez et al. (2007b) bestätigt werden.

Shawwa und Smith (2001) gaben dem Versuchsmedium Huminsäure zu und stellten verschiedene DOC-Konzentrationen ein. Für 500 µg/L MC-LR wurden folgende Ozondosen benötigt, um sie vollständig zu entfernen:

Tabelle 2-5: Erforderliche Ozondosis für eine vollständige Entfernung von MC-LR bei verschiedenen DOC-Konzentrationen nach Shawwa und Smith (2001)

	DOC-Konzentration		
	1 mg/L	3 mg/L	5 mg/L

Ozondosis für eine vollständige Entfernung	0,3 mg/L	0,7 mg/L	> 1 mg/L
--	----------	----------	----------

Es wurde deutlich, dass Ozon ebenfalls für die Oxidation von DOC verbraucht wurde. Somit mussten höhere Ozondosen eingesetzt werden, je höhere DOC-Konzentrationen vorlagen.

Onstadt et al. (2007) führten Experimente mit natürlichen Wässern durch, um den Einfluss von organischen Substanzen auf die Ozondosen zur Oxidation von Cyanotoxinen zu studieren. Zwei natürliche Wässer wurden jeweils aus dem Zürichsee und einem finnischen See entnommen, die jeweils andere DOC-Konzentrationen aufwiesen. Zudem wurden die Alkalinität, die spezifische UV-Adsorption (SUVA) und die UV₂₅₄ bestimmt, um über die DOC-Zusammensetzung Auskunft zu geben. Die von den Autoren ermittelten erforderlichen Ozondosen für eine > 95% Entfernung der drei Cyanotoxine werden in Tabelle 2-6 aufgeführt. Die Ergebnisse bestätigen, dass der Ozonverbrauch erheblich durch die DOC-Konzentration beeinflusst wird.

Tabelle 2-6: Erforderliche Ozondosis für > 95% Entfernung von Cyanotoxinen bei zwei natürlichen Wässern mit verschiedenen DOC-Konzentrationen nach Onstadt et al. (2007)

		MC-LR	Cylindrospermopsin	Anatoxin-a
erforderliche Ozondosis für > 95% Entfernung	Zürichsee (DOC = 1,6 mg/L)	0,2 mg/L	0,4 mg/L	0,8 mg/L
	Finnischer See (DOC = 13,1 mg/L)	> 2 mg/L	> 2 mg/L	> 2 mg/L

Die Autoren konnten darüber hinaus durch einen zusätzlichen Versuch nachweisen, dass der Ozonverbrauch in erster Linie durch die DOC-Konzentration und nicht die DOC-Zusammensetzung bestimmt wurde. Hierfür wurde das Wasser aus dem finnischen See so verdünnt, dass es der DOC-Konzentration des Wassers von einem dritten See entspricht. Die beiden Wässer (verdünntes finnisches Wasser und Wasser aus diesem dritten See) wiesen einen ähnlichen Ozonbedarf auf, auch wenn die Indikatoren zu ihren DOC-Zusammensetzungen verschieden waren.

Rositano et al. (2001) führten einen ähnlichen Versuch mit vier natürlichen Wässern durch. Neben den DOC-Konzentrationen wurden auch die Alkalinität und die SUVA erfasst. Die Ozondosen, die zur Elimination von Cyanotoxinen und zum Erreichen eines Ozonüberschusses mindestens erforderlich sind, sowie die DOC-Gehalte in den vier Wässern zeigt Tabelle 2-7.

Tabelle 2-7: Zur Oxidation von Cyanotoxinen (MC-LR, -LA und Anatoxin-a) mindestens erforderliche Ozondosis, in vier natürlichen Wässern mit verschiedenen DOC-Konzentrationen nach Rositano et al. (2001).

Ozondosis, bei der Ozonüberschuss entsteht	Hope Valley (Reservoir) (DOC = 5,3 mg/L)	0,5 mg/L
	Myponga (Reservoir) (DOC = 4,6 mg/L)	0,6 mg/L
	Morgan (River Murray) (DOC = 5,7 mg/L)	0,7 mg/L
	Edenhope (Lake Wallace) (DOC = 15,5 mg/L)	1,5 mg/L

Die Ozonverbräuche stiegen offenbar mit zunehmenden DOC-Gehalten an und alle vier Proben wiesen ähnliche O_3 /DOC-Verbrauchsverhältnisse von 0,10 bis 0,12 auf, obwohl die DOC-Zusammensetzungen, insbesondere die Alkalitäten, signifikant verschieden waren. Es konnte daher die Aussage bestätigt werden, dass die DOC-Konzentration beim Ozonbedarf einen höheren Stellwert einnimmt als die DOC-Zusammensetzung.

Bei Anwesenheit von Cyanobakterienzellen muss ebenfalls mit einem entsprechend höheren Ozonverbrauch gerechnet werden. Eine Ozondosis von 1 mg/L kann Zellauflösung verursachen, ohne dass die Dosis ausreichend ist, die freigesetzten Toxine zu oxidieren (Hoeger et al., 2002, 2005; Pietsch et al., 2002; Schmidt et al., 2002). Hoeger et al. (2002) benötigten z.B. eine Ozonkonzentration von 1,5 mg/L, um die intrazellulären Toxine einer *Microcystis-aeruginosa*-Lösung von 5×10^5 Zellen/mL zu oxidieren. Miao und Tao (2009) setzten sich mit dem Verhalten von Cyanobakterienzellen bei der Ozonung auseinander. Die Autoren konnten die Cyanobakterienzellen erst mit einer Ozondosis von 3 mg/L inaktivieren.

Die oxidative Wirksamkeit von Ozon auf Microcystin, Cylindrospermopsin und Anatoxin-a konnte in mehreren Arbeiten bestätigt werden. Die Wirksamkeit folgt der Reihenfolge MC-LR > Cylindrospermopsin > Anatoxin-a (Onstad et al. 2007). Die oxidative Wirksamkeit von Ozon auf das Neurotoxin Saxitoxin wurde in mehreren Arbeiten als weniger effektiv und stark von der Saxitoxinvariante abhängig bezeichnet. Newcomber (2002) konnte mit einer üblichen Ozondosis nur eine niedrige Entfernrungsrate von Saxitoxin erzielen. In der Untersuchung von Rositano et al. (2001) wurden vier Saxitoxinvarianten mit Ozon behandelt. Auch bei einer hohen Ozondosis von 3,97 mg/L konnte maximal nur eine 50%-Reduktion erreicht werden. Der Autor bezeichnete Saxitoxin als viel ozonresistenter als Microcystin und Anatoxin-a. In einer weiteren Untersuchung von Orr et al. (2004) konnte ebenfalls keine zufriedenstellende Entfernung von Saxitoxin durch Ozonung erreicht werden. Von den 6 untersuchten Varianten konnten drei zum Teil und drei weitere nur geringfügig reduziert werden.

Bei der Ozonbehandlung können manchmal toxische Abbauprodukte entstehen. Daher ist nicht automatisch davon auszugehen, dass die Toxizität nach der Ozonbehandlung insgesamt abnimmt. Dies scheint jedoch bei der Ozonbehandlung von Cyanotoxinen nicht der Fall zu sein. In einigen Arbeiten wurde die Toxizität von Cyanotoxinen durch die Ozonbehandlung verringert. Die Arbeit von Miao et al. (2010) zeigte, dass die Hepatotoxizität von Microcystin und die dadurch verursachten Leberschäden bei Labormäusen durch die Ozonbehandlung signifikant reduziert wurden. Brooke et al. (2006) berichtet ebenfalls, dass die Toxizität aller Abbauprodukte von Cyanotoxinen nach der Ozonbehandlung abnimmt, und zwar bei höheren Ozonzugaben umso mehr. Wurde die Ozondosis so erhöht, dass ein Ozonüberschuss vorhanden war, wurde keine Toxizität mehr gemessen.

2.2.2.2 Chlorung

Die Anwendung von Chlor in der Trinkwasseraufbereitung wird bereits seit über 100 Jahren praktiziert, primär um das Trinkwasser zu desinfizieren. Die eingesetzten Chlorverbindungen sind meistens Chlorgas (Cl_2) und Chlordioxide (ClO_2), in seltenen Fällen auch Natriumhypochlorit (NaClO), Calciumhypochlorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) oder Chloramine (NH_2Cl). Werden Chlorverbindungen in Wasser gelöst, entsteht aus der Reaktion mit Wasser hypochlorige Säure (HClO). Hypochlorige Säure ist stark oxidierend und der hauptsächlich wirksame Anteil.

Chlorgas, Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit

In Arbeiten aus den 70- und 80er Jahren wurde das Chlorungsverfahren mit Chlorgas oder Natriumhypochlorit zur Entfernung von Cyanotoxinen bereits untersucht und als ineffektiv dargestellt (Hoffmann, 1976). Neuere Untersuchungen haben diese Aussage jedoch widerlegt. Es wurde z.B. von Nicholson et al. (1994) darauf hingewiesen, dass der schlechte Wirkungsgrad wahrscheinlich auf eine unpassende Chlordosis bzw. ein ungünstiges Chlor/Toxin-Verhältnis zurückzuführen war.

Die Effektivität von Chlorgas, Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit auf MC-LR und Nodularin wurden in der Arbeit von Nicholson et al. (1994) untersucht. Die drei Chlorverbindungen wurden in variierenden Dosen von bis zu 30 mg/L den Medien mit Toxinkonzentrationen zwischen 128 und 298 $\mu\text{g/L}$ zugegeben. Die Kontaktzeit wurde auf 30 min eingestellt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Chlorgas und Calciumhypochlorit jeweils bereits ab einer Chlordosis von 1 und 2,5 mg/L die Toxinkonzentration um mehr als 95% senken konnten. Dagegen konnte Natriumhypochlorit bei einer Chlordosis von 1 mg/L die Toxinkonzentration lediglich um 40% reduzieren, und erst mit einer Chlordosis von mehr als 5 mg/L konnte eine Reduzierung der Toxinkonzentration von 70–80% erreicht werden. Der pH-Wert spielte dabei eine wesentliche Rolle. In einem separaten Test mit einer Chlordosis von 15 mg/L und einer Kontaktzeit von 30 min wurde gezeigt, dass die Effektivität des Chlorgases ab einem pH-Wert von 9 und von Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit ab einem pH-Wert von 8 deutlich zurückging. Das gleiche Phänomen der pH-Abhängigkeit des Chlorungsverfahrens ist durchaus aus der

Desinfektion bekannt und lässt sich dadurch erklären, dass der Anteil an hypochloriger Säure bei steigendem pH-Wert zurückgeht. Dies scheint bei der Entfernung von Cyanotoxinen auch nicht anders zu sein.

Dass das Chlorungsverfahren zur Entfernung von Cyanotoxinen grundsätzlich wirksam ist, wurde durch weitere Arbeiten bestätigt. Tsuji et al (1997) untersuchten die Entfernung von MC-LR durch Zugabe von Natriumhypochlorit bei einem pH-Wert von $< 7,2$. Bei einer Chlordosis von 2,8 mg/L wurden 99% des MC-LR nach 30 min abgebaut. Bei einer Chlordosis von 2,4 mg/L wurde die gleiche Entfernrungsrate zwar auch erreicht, aber erst nach drei Stunden. Hier wurde allerdings nicht angegeben, um welche Toxinkonzentration es sich handelte. Brookes et al. (2008) belegte ebenfalls die Wirksamkeit von Chlorverbindungen. Dabei konnten die untersuchten Toxine bei einem pH-Wert unter 8, einer Restchlorkonzentration von 0,5 mg/L und einer Kontaktzeit von 30 min zu 90 bis 100% entfernt werden.

Die Abbaukinetik wurde unter anderen von Acero et al. (2005) und Ho et al. (2006d) untersucht.

Acero et al. (2005) ermittelten die Reaktionskonstanten von MC-LR, -RR und -YR in MilliQ-Wasser. Dabei wurde Natriumhypochlorit verwendet. Variiert wurden das molare Verhältnis Chlor/Microcystin, der pH-Wert und die Temperatur. Das molare Verhältnis Chlor/Microcystin wurde stets größer 20 gewählt. Die Autoren konnten die Reaktion zwischen Microcystin und Chlor als Reaktion zweiter Ordnung definieren, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils von der Microcystin- und der Chlorkonzentration linear abhängig war. Die Reaktionskonstanten zweiter Ordnung variierten zwischen $475 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei pH = 4,8 und $9,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für pH = 8,8 für MC-LR. Der von Nicholson et al. (1994) aufgezeigte Einfluss des pH-Werts konnte somit belegt werden. Der Autor begründete dies ebenfalls mit der Konzentrationsänderung von hypochloriger Säure. Der Temperatureinfluss wurde bei gleichbleibendem Chlor/MC-LR-Verhältnis und pH = 7,2 untersucht. Die Reaktionskonstanten wurden zu 53,4, 60,2, 72,0 und $92,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 10, 15, 20 und 30°C ermittelt. Die Temperaturerhöhung begünstigte somit die Reaktion. Die Reaktionskonstante von MC-RR und -YR ermittelten die Autoren durch Konkurrenzreaktionen, bei denen zwei Toxine gleichzeitig mit Natriumhypochlorit reagierten (MC-LR und MC-RR, MC-LR und MC-YR). Sie kamen zum Ergebnis, dass die Reaktionskonstanten von MC-RR und -YR bei den gleichen Bedingungen vergleichbar waren mit denen von MC-LR. Aus diesem Ergebnis vermuteten die Autoren, dass die Reaktionen von Chlor mit allen drei Microcystinen ähnlich verliefen und der Angriff immer auf die ADDA-Seitenkette ausgeübt wurde.

Ho et al. (2006d) führten Versuche mit Chlorgas und vier Microcystinvarianten, MC-LR, -LA, -RR, und -YR durch. Zwei Medien wurden dabei verwendet, aufbereitetes Trinkwasser mit niedriger DOC-Konzentration (2,9 – 5,0 mg/L) und MilliQ-Wasser. Anders als in den Versuchen von Acero et al. (2005) stellten die Autoren in den Versuchen mit aufbereitetem Trinkwasser ungleiche Reaktionsgeschwindigkeiten der Microcystinvarianten in der Reihenfolge MC-YR > MC-RR > MC-LR \geq MC-LA fest. Die Autoren erklärten, dass die ADDA-Seitenkette nicht die einzige funktionelle Gruppe

war, die mit Chlor reagierte, sondern auch die anderen Aminosäuregruppen. Die Tyrosin- (Y) und Arginingruppen (R) erwiesen sich als reaktiver mit Chlor als die Leucin- (L) und Alaningruppen (A). Hieraus ließ sich die Reihenfolge der vier Microcystine bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit mit Chlor erklären. Versuche mit MilliQ-Wasser wurden nur mit MC-LR und -LA durchgeführt und ergaben ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Microcystine. Insgesamt wurden folgende Reaktionskonstanten ermittelt, die zusammen mit den Ergebnissen von Acero et al. (2005) in Tabelle 2-8 dargestellt werden. Es lässt sich erkennen, dass Ho et al. (2006d) höhere Reaktionskonstanten gemessen haben als Acero et al. (2005).

Tabelle 2-8: Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k_{app} für die Chlorung von Microcystinen in Myponga- (MYP), Morgan- (MOR) und MilliQ-Wasser (Ho et al., 2006d; Acero et al., 2005)

	Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k_{app} ($M^{-1}s^{-1}$)					
	MYP ^a	MOR ^a	Milli Q-Wasser ^b		Acero et al. (2005)	
Microcystin	pH 6,3	pH 7,9	pH 5,5	pH 7,9	pH 6,3	pH 7,9
MC-LA	260	100	200	110	-	-
MC-LR	270	170	200	110	119	38
MC-RR	500	400	-	-	122	39

^a $[Cl_2]_0 = 1,0 \text{ mg/L}$

^b $[Cl_2]_0 = 0,25 \text{ mg/L}$

Die bei steigendem pH-Wert zurückgehende Reaktionskonstante wurde hierbei auch festgestellt. Die von Ho et al (2006d) ermittelten Reaktionskonstanten waren jedoch insgesamt höher als bei Acero et al. (2005). Auffallend ist zudem, dass die Reaktionskonstanten bei Anwesenheit von organischen Substanzen (im aufbereiteten Trinkwasser) höher lagen. Die Autoren mutmaßten, dass bei Anwesenheit von organischen Substanzen das noch reaktivere Chloramin entstanden ist und somit die Reaktion mit Microcystin eventuell begünstigt hat.

In beiden Arbeiten gaben die Autoren CT-Werte (Chlorkonzentration · Kontaktzeit) für die sichere Reduktion von Microcystinen auf unter $1 \mu\text{g/L}$ an, die beim Chlorungsverfahren als übliche Verfahrensparameter dienen. Acero et al. (2005) ermittelten CT-Werte in Abhängigkeit von MC-LR-Konzentration (10 bzw. $50 \mu\text{g/L}$, pH-Wert (6 bis 9) und Temperatur (10 bis 25°C) und unterschieden dabei noch zwischen voll durchmischten Reaktoren und solchen mit Pfropfenströmung. In dem trinkwasserrelevanten Bereich (pH-Wert zwischen 6 und 8, $T = 10^\circ\text{C}$, MC-LR-Konzentration zwischen 10 und $50 \mu\text{g/L}$) wurden CT-Werte zwischen $27,4$ und $187,1 (\text{mg/L}) \cdot \text{min}$ genannt. Für Toxinkonzentrationen von $< 5 \mu\text{g/L}$, $\text{DOC} < 5 \text{ mg/L}$ und $\text{pH} < 8$ nannten Ho et al (2006d) CT-Werte zwischen 15 und $25 (\text{mg/L}) \cdot \text{min}$.

Die Leistungsfähigkeit des Chlorungsverfahrens wurde auch zur Entfernung von Cylindrospermopsin untersucht und als effektiv beurteilt. Senogles et al. (2000) zeigten, dass im DOC-freien Medium 1 mg/L Natriumhypochlorit und eine Kontaktzeit von 30 min bereits ausreichend waren, um Cylindrospermopsin von maximal 185 µg/L auf unter 1 µg/L zu reduzieren. Die Anwesenheit von DOC erhöhte die erforderliche Chlordosis deutlich. In parallelen Versuchen mussten bei einer DOC-Konzentration von 3,9 mg/L 4,0 mg/L Natriumhypochlorit eingesetzt werden, um die anfängliche Cylindrospermopsin-Konzentration von 60 µg/L auf unter 1 µg/L zu reduzieren. Der zusätzliche Chlorverbrauch war offensichtlich auf die vorhandenen organischen Substanzen zurückzuführen. Der Einfluss des pH-Werts wurde ebenfalls in der Arbeit untersucht. Im pH-Bereich zwischen 6 und 9 wurden vergleichbare Entfernungsgrade erzielt, während bei einem pH-Wert < 6 der Entfernungsgrad zurückging. Dies widerspricht der Erkenntnis aus den Versuchen mit Microcystinen, in denen die Effizienz der Chlorverbindungen bei einem pH-Wert kleiner 8 zunimmt. Die Autoren mutmaßten, dass die Oxidation von Cylindrospermopsin mehr von Hypochloritionen abhängig ist und zudem Cylindrospermopsin bei niedrigerem pH-Wert stabiler wirkt.

Ho et al. (2008) und Rodriguez et al. (2007a) berichteten ebenfalls über zufriedenstellende Ergebnisse bei der Chlorung von Cylindrospermopsin. Ho et al. (2008) konnten in der Arbeit darstellen, dass unter den gleichen Randbedingungen der erforderliche CT-Wert zur Entfernung von Cylindrospermopsin im Vergleich zu Microcystin deutlich niedriger war. Rodriguez et al. (2007a) ermittelten bei einer Temperatur von 20°C eine maximale Reaktionskonstante zweiter Ordnung von 1265 M⁻¹s⁻¹ bei pH = 7,1. Diese Reaktionskonstanten sind im Vergleich zu denen von Microcystinen wesentlich höher und wiesen daher darauf hin, dass Cylindrospermopsin noch schneller mit Chlorverbindungen reagieren kann.

Die Reaktion von Anatoxin-a mit Chlor läuft hingegen eher langsam ab. Charlile (1994) bezeichnete die Chlorung von Anatoxin-a als ineffektiv. Rositano und Nicholson (1994) gaben an, dass bei einer Chlordosis von 15 mg/L und einer Kontaktzeit von 30 min nur ein niedriger Entfernungsgrad von 16% erreicht wurde. Rodriguez et al. (2007a) bestimmte die Reaktionskonstante für Anatoxin-a bei einem pH-Wert = 7 und einer Temperatur von 20°C zu 0,71 M⁻¹s⁻¹, die um 2-3 Potenzstufen niedriger ist als die für Microcystin und Cylindrospermopsin. Das Chlorungsverfahren ist daher zur Inaktivierung von Anatoxin-a nicht geeignet.

Die Chlorung von Saxitoxin wurde vor allem von Nicholson et al. (2003) untersucht. Die Autoren beobachteten, dass die verschiedenen Saxitoxinvarianten gegenüber dem Angriff von Chlor unterschiedlich anfällig waren und zwar in der Reihenfolge GTX5 (B1) = dcSTX > STX > GTX3 = C2 > C1 > GTX2. Die toxischste Variante GTX5 (B1) wirkte am anfälligsten. Der Abbau war stark pH abhängig und bei einem höheren pH-Wert begünstigt. Bei pH = 9 und einer Restchlorkonzentration von 0,5 mg/L wurde nach 30 min Reaktionszeit ein Entfernungsgrad von 90% erzielt. Diese pH-Abhängigkeit ist somit „umgekehrt“ als die bei der Chlorung von Microcystinen. Die Autoren erklärten dies damit, dass Saxitoxin bei höherem pH-Wert in höherem ionisiertem Zustand vorhanden und entsprechend für die Oxidation besser angreifbar ist.

Chlordioxid

Neben Chlorgas, Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit wurde auch Chlordioxid zur Oxidation von Cyanotoxinen untersucht. Chlordioxid hat im Vergleich zu Chlorgas, Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit den Vorteil, dass es nicht mit organischen Substanzen Halogenkohlenwasserstoffe (AOX) bildet, die krebserregend sind.

Kull et al. (2004) studierten die Reaktionskinetik von Chlordioxid mit MC-LR und beobachteten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur und niedrigem pH-Wert zunahm. Bei pH = 5,65 und 20°C wurde die Reaktionskonstante zweiter Ordnung zu $1,34 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermittelt. Basierend auf dieser langsamen Reaktionsgeschwindigkeit kamen die Autoren zur Schlussfolgerung, dass Chlordioxid für MC-LR kein geeignetes Oxidationsmittel war.

Rodriguez et al. (2007b) untersuchten die Oxidation von Cylindrospermopsin und Anatoxin-a mit Chlordioxid. Die Reaktionskonstante für Cylindrospermopsin wurde zu $0,9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Reaktivität von Anatoxin-a mit Chlordioxid war sehr niedrig und konnte nicht gemessen werden.

Chloramine

Ähnlich wie Chlordioxid haben sich Chloramine in mehreren Arbeiten als unwirksames Oxidationsmittel gegenüber Cyanotoxinen herausgestellt.

Nicholson et al. (1994) konnten bei einer Chlordosis von 20 mg/L nach 5 Tagen lediglich einen Entfernungsgrad von 17% erreichen. Die Toxinkonzentration wurde hier allerdings nicht angegeben.

Acero et al. (2005) setzten Chloramine zur Oxidation von MC-LR ein. Die Autoren gaben eine sehr niedrige Reaktionskonstante bei pH = 8 und 20°C von maximal $1,2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ an.

Rodriguez et al. (2007a) untersuchten die Oxidation von Cylindrospermopsin und Anatoxin-a mit Chloraminen und gaben für beide Toxine Reaktionskonstanten von $< 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ an.

In mehreren Untersuchungen wurden Toxizitätsmessungen für die bei der Chlorung aus Cyanotoxinen gebildeten Produkte vorgenommen. Die Ergebnisse waren einstimmig. Durch *in vivo* oder *in vitro*-Tests wurde eine abnehmende toxische Wirkung der mit Toxinen belasteten Lösungen sowohl nach einer Chlorung mit Chlordioxid (Kull et al., 2004), als auch mit Chlorgas, Natriumhypochlorid und Calciumhypochlorid bestätigt (Nicholson et al., 1994). Tsuji et al. (1997) testeten die Hepatotoxizität und Mutagenität der Reaktionsprodukte von MC-LR durch Chlorung. Die Ergebnisse beider Tests haben sich als negativ erwiesen. Rodriguez et al. (2008) und Nicholson et al. (2003) konnten ebenfalls in der jeweiligen Arbeit eine reduzierte Toxizität bei der Chlorung von MC-LR und -RR sowie Saxitoxin feststellen.

Werden Chlorverbindungen als letzter Schritt der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung von Cyanotoxinen eingesetzt, sind Cyanobakterienzellen in den meisten

Fällen schon in den vorherigen Stufen in hohem Maß abgeschieden worden. Die Chlorverbindungen werden dann nur für die Oxidation gelöster Toxine verbraucht. Es ist nicht empfehlenswert, Chlorverbindungen als Voroxidationsmittel am Anfang der Trinkwasseraufbereitung zu verwenden, da es bei Anwesenheit von Cyanobakterien zum Zellaufschluss kommt (Suknik et al., 1987; Lam et al., 1995), der bei unzureichender Chlordosis sogar zu einer erhöhten Konzentration der gelösten Toxine führen kann.

2.2.2.3 Adsorption mit Aktivkohle

Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle werden meistens als eine weitergehende Behandlung in der Trinkwasseraufbereitung oder Abwasserbehandlung verwendet, wie z.B. zur Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen, restlichen organischen Substanzen oder Arzneimittlrückständen. Auch Cyanotoxine können an Aktivkohle gebunden und damit dem Wasser entzogen werden. Verwendet werden dazu entweder Pulveraktivkohle (PAK), die zuerst dem Medium zugesetzt und dann abfiltriert wird, oder granuliert Aktivkohle (GAK) als Festbettfilter, wobei Erstes bevorzugt eingesetzt wird.

Die Adsorption an Aktivkohle wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Aktivkohle besitzt eine unpolare Oberfläche. Daher können Schadstoffe, die eher hydrophob sind, besser adsorbiert werden. Die Beladung der Aktivkohle ist im pH-neutralen Bereich leicht negativ. Bei Schadstoffen, deren Ladung pH-abhängig ist, spielt der pH-Wert auch bei der Adsorption eine Rolle. Die Eigenschaften des Adsorbens wie die Porenverteilung nehmen zweifelslos einen hohen Stellenwert bei Wirksamkeit der Adsorption an. Darüber hinaus beeinflussen konkurrierende organische Substanzen, z.B. natural organic matters (NOM), ebenfalls die Effizienz der Adsorption von Zielstoffen. Da Microcystin und Nodularin im Vergleich zu den anderen Cyanotoxinen größere molekulare Massen besitzen und noch hydrophober sind, liegt die Vermutung nahe, dass die beiden Cyanotoxinvarianten am besten adsorbierbar sind. Die Untersuchungen zeigen allerdings, dass sich auch die anderen Cyanotoxinvarianten relativ gut an Aktivkohle adsorbieren lassen.

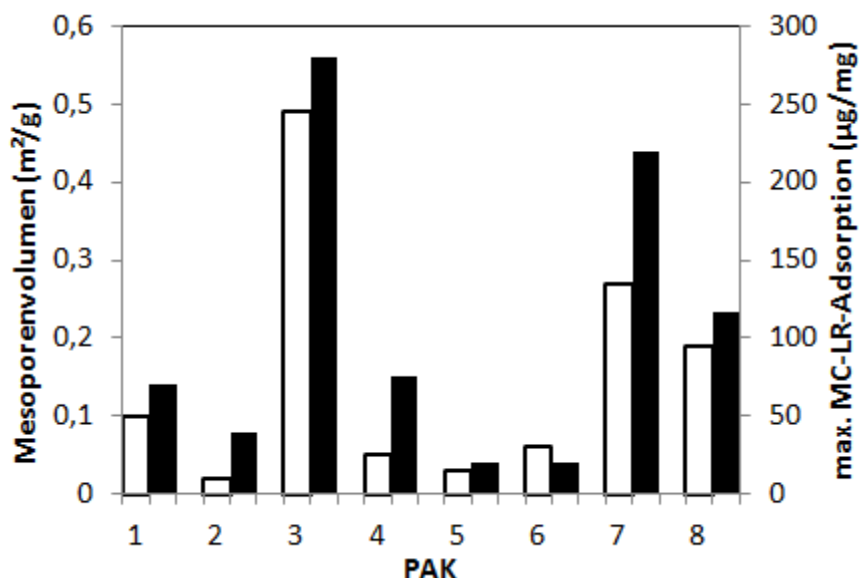
Aktivkohle wird aus unterschiedlichen Materialien hergestellt. Als Ausgangsstoffe dienen überwiegend Holz, Kohle, Kokosnussschale und Torf. Die Porenverteilung in der daraus hergestellten Aktivkohle wird überwiegend durch das Ausgangsmaterial bestimmt. Die Porengrößen lassen sich in drei Kategorien unterteilen: Makroporen (> 50 nm), Mesoporen ($2 - 50$ nm) und Mikroporen (< 2 nm). Auf Kohle und Torf basierende Aktivkohlen besitzen relativ hohe Anteile von Mikro- und Makroporen, während auf Kokosnussschale basierende Aktivkohlen hauptsächlich Mikroporen besitzen (Donati et al., 1994; Pendleton et al., 2001). Auf Holz basierende Aktivkohle hat im Vergleich die meisten Mesoporen und die gleichmäßigste Verteilung der Porengrößen. Aufgrund der molekularen Größe von Cyanotoxinen, wie z.B. der Molekül-Länge von 1,9 nm bei MC-LR, sind Mesoporen und sekundäre Mikroporen ($0,8 - 2$ nm) für die Adsorption von besonders großer Bedeutung. Viele

Untersuchungen haben auch beweisen können, dass die Leistungsfähigkeit in der Reihenfolge holzbasierte Aktivkohle > kohlebasierte Aktivkohle > kokosnussbasierte Aktivkohle abnimmt (Donati et al., 1994; Pendleton et al., 2001; Lee und Walker, 2011). Tabelle 2-9 zeigt eine Zusammenfassung mehrerer Untersuchungsergebnisse. Anhand dieser Ergebnisse ist die oben genannte Reihenfolge der Leistungsfähigkeiten verschiedener Aktivkohlesorten gut erkennbar.

Tabelle 2-9: Adsorptionskapazität verschiedener Aktivkohlesorten für Microcystine aus mehreren Untersuchungen

	Adsorptionskapazität (µg/mg)			
	Holz	Kohle	Kokosnuss	Torf
Donati et al., (1994)	220 – 280	70 – 116	20 – 40	20
Pendleton et al., (2001)	200	-	7 – 22	-
Lee und Walker, (2011)	20	-	5	-
Huang et al. (2007)	83	-	16	-

Die Arbeit von Donati et al., (1994) demonstrierte in einer sehr anschaulichen Art und Weise, dass die Adsorptionskapazität für Microcystine direkt mit dem Mesoporenvolumen und nicht der spezifischen Oberfläche in Zusammenhang steht (Abbildung 2-7). Das Mesoporenvolumen korreliert offenbar deutlich mit der maximalen Adsorption von MC-LR, während die spezifische Oberfläche keine bedeutende Rolle zu spielen scheint.



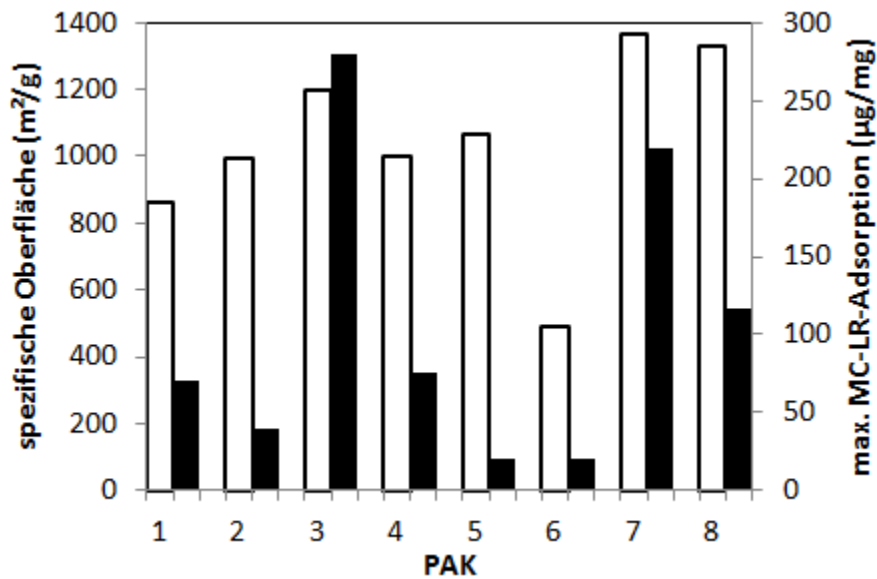


Abbildung 2-7: Mesoporenvolumen und maximale MC-LR-Adsorptionskapazität (oben), spezifische Oberfläche und maximale MC-LR-Adsorptionskapazität (unten). Die Zahlen stehen für verschiedene im Test verwendete partikuläre Aktivkohlen (Donati et al., 1994)

Neben den Eigenschaften des Adsorbens beeinflussen auch die Eigenschaften der Toxine den Adsorptionserfolg. Mehrere Autoren gaben für die Microcystine die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit mit MC-RR > MC-YR > MC-LR > MC-LA an (Mohamed et al., 1999; Cook und Newcombe, 2002, 2008; Ho et al., 2011). Erklärt wurde dieses Phänomen damit, dass sich die Adsorbierbarkeit mit höherer Oberflächenladung des Toxinmoleküls verschlechtert. Während die höchste negative Ladung an der Oberfläche des MC-LA-Moleküls auftrat, war das MC-RR-Molekül oberflächenneutral.

Die Adsorption von Microcystinen wird auch vom pH-Wert beeinflusst. Mehrere Arbeiten wiesen darauf hin, dass sich die Adsorptionskapazität bei niedrigem pH-Wert erhöht. Pendleton et al. (2001) und Huang et al. (2007) dokumentierten dieses Phänomen für einen pH-Wert unter 3. Die Adsorptionskapazitäten holzbasierter und kokosnussschalenbasierter Aktivkohlen stiegen beim pH-Rückgang von 8 auf 3 jeweils um 100 bzw. 400%. Die Autoren erklärten dies im Wesentlichen damit, dass Microcystine bei niedrigen pH-Werten ihre Ladungen ändern und somit eine höhere Affinität zu Aktivkohle entwickeln. Da jedoch ein solch niedriger pH-Wert im üblichen Trinkwasserbereich nicht vorkommt, ist der pH-Einfluss in der Praxis nur von geringer Bedeutung.

Der Einfluss von NOM ist hingegen als sehr wichtig und praxisrelevant einzuschätzen. Die Anwesenheit und Konzentration von konkurrierenden organischen Substanzen beeinträchtigen direkt die Adsorptionskapazität für Microcystine und führen folglich zu erhöhtem Aktivkohlebedarf. Lambert et al. (1996) beobachteten einen durch NOMs verursachten Adsorptionsverlust für MC-LR sowohl von frischer, als auch von

benutzter Aktivkohle (Lambert et al., 1996). Donati et al. (1994) untersuchten in der oben genannten Arbeit neben der Leistungsreihenfolge der Aktivkohlesorten auch den Einfluss von NOMs. Zu adsorbieren war MC-LR mit einer Konzentration von 2,8 mg/L. Als Vergleich wurden Reinstwasser und Flusswasser mit einer DOC-Konzentration von 8 – 12 mg/L verwendet. Die Ergebnisse zeigten, dass bei allen acht Aktivkohlesorten eine verminderte Adsorption von MC-LR im Flusswasser im Vergleich zum Reinstwasser zu verzeichnen war. Die holzbasierte Aktivkohle wurde mit einer Leistungsminderung von -11% am geringsten beeinflusst, während bei kohle-, torf- und kokosnussschalenbasierten Aktivkohlesorten größere Leistungsminderungen von -36 bis -46% notiert wurden. Huang et al. (2007) führte einen ähnlichen Versuch mit einer holzbasierten Aktivkohlesorte durch und registrierte eine Leistungsverminderung von ca. 50% im Trinkwasser (DOC-Konzentration 7,8 mg/L) im Vergleich zum MilliQ-Wasser.

Die erforderliche PAK-Dosis ist selbstverständlich von den bisher genannten Einflussfaktoren wie der Art der Aktivkohle, den Toxinsorten, der NOM-Konzentration etc. abhängig und ist vom Fall zu Fall unterschiedlich. In den praxisorientierten Untersuchungen hat sich in vielen Fällen allerdings eine Dosis von ca. ≥ 20 mg/L als effektiv erwiesen. Keijola et al. (1988) konnten in einem Trinkwasserwerk 90% der Hepatotoxine mit Vorozonung und einer PAK-Dosis von 20 mg/L entfernen. Schmidt et al. (2002) erreichten in einer Pilotanlage (DOC-Konzentration 4,5 mg/L) mit einer PAK-Dosis von 20 mg/L einen Entfernungsgrad von über 90%. Nasri et al. (2007) konnten ebenfalls in einem Trinkwasserwerk erfolgreich mit einer PAK-Dosis von 15 mg/L Microcystine von ca. 30 µg/l adsorbieren. Hart und Stott (1993) sowie Croll und Hart (1996) stellten fest, dass bei einer hohen MC-LR-Konzentration von 40 µg/L mindestens 20 mg/L PAK (holzbasiert) benötigt wurden, um 85% der Toxine zu entfernen. Diesen relativ hohen PAK-Bedarf bei hohen Toxinkonzentrationen bestätigten Donati et al. (1993). Dort musste mindestens 25 mg/L PAK eingesetzt werden, um 50 µg/L MC-LR zu adsorbieren.

Die bisher diskutierten Untersuchungsergebnisse beziehen sich ausschließlich auf Microcystine, da sich die meisten Arbeiten auf die Adsorption von Microcystin durch PAK fokussieren. Die Untersuchungsergebnisse bezüglich der adsorptiven Entfernung von Cylindrospermopsin, Anatoxin-a und Saxitoxin werden im Folgenden kurz dargestellt.

Cylindrospermopsin ist im Vergleich zu Microcystinen hydrophiler und hat ein niedrigeres molekulares Gewicht. Erwartungsgemäß sollte Cylindrospermopsin schlechter adsorbierbar sein. In der Arbeit von Ho et al. (2011) wurde Cylindrospermopsin zusammen mit MC-RR, -YR, -LR und -LA untersucht. Allerdings konnte kein Unterschied in der Adsorbierbarkeit zwischen Microcystinen und Cylindrospermopsin erkannt werden. Saxitoxin ist ein niedermolekulares Cyanotoxin. Newcombe und Nicholson (2004) sowie Ho et al. (2009) vermuteten, dass Aktivkohlen mit Mikroporen kleiner 1 nm möglicherweise die beste Adsorptionseffizienz aufwiesen. Die Arbeiten von Newcombe (2002) und Orr et al. (2004) zeigten, dass die Entfernung von Saxitoxin durch PAK möglich ist. Unter den Saxitoxinsorten schien es jedoch unterschiedliche Adsorbierbarkeiten in der Reihenfolge STX > GTX > C-Toxin zu

geben. Die Autoren erklärten dies damit, dass die Saxitoxinsorten STX und GTX positiv geladen waren, während C-Toxin oberflächenneutral war.

Die Entfernung von Anatoxin-a durch PAK wurde bisher noch nicht ausreichend untersucht. Wie sich die einzelnen Faktoren wie die Adsorbenssorten, -eigenschaften sowie die NOM-Konzentration auf der Adsorption auswirken, ist noch weitestgehend unklar.

Außer Pulveraktivkohle besteht noch die Möglichkeit, granuliert Aktivkohle als Festbettfilter einzusetzen. Untersuchungen haben gezeigt, dass Microcystine zwar effektiv entfernt werden können, die Lebensdauer des Festbettfilters jedoch sehr beschränkt ist. Basierend auf Laborversuchen und Simulationen prognostizierten Hart und Stott (1993) eine 30 bis 45-tägige Lebensdauer eines solchen Aktivkohlefilters, bevor der Ablaufgrenzwert von 1 µg/L überschritten wurde. Vorausgesetzt wurden eine dauerhafte Microcystin-Belastung von 5 – 20 µg/L und eine für Schnellfilter typische Filterkontaktzeit (EBCT) von 10-15 min. Diese Prognose wurde auch durch Laborversuche von Jones et al. (1993) sowie Craig und Bailey (1995) unterstützt. Bernezeau (1994) gab statt der Lebensdauer eine Beschickung des 7.000 bis 10.000-fachen des Filtervolumens an, bevor die Filterleistung deutlich zurückging. Dieses Austauschvolumen würde bei der Betriebsweise von Hart und Stott (1993) einer Lebensdauer des Filters von 74 bis 104 Tagen entsprechen. Da GAK relativ teuer ist, ist die Adsorption an granuliert Aktivkohlen nicht empfehlenswert. Als vielversprechend wird jedoch die auf dem biologischen Abbau beruhende Biofiltration angesehen. Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

2.2.2.4 Biofiltration

Die Biofiltration stellt eine interessante Möglichkeit zur Entfernung von Cyanotoxinen dar, da es sich im Gegensatz zu adsorptiven oder oxidativen Verfahren um ein biologisches Verfahren und damit um eine Zersetzung von Cyanotoxinen handelt..

Als Trägermaterial für den Biofilm wurde in den bisher durchgeführten Untersuchungen überwiegend Sand oder GAK benutzt. Während bei Sand die Entfernung von Cyanotoxinen eindeutig dem biologischen Abbau zuzurechnen ist, ist bei der Anwendung von Aktivkohle meistens ein Zusammenspiel von Adsorption und Biodegradation gegeben, wobei sich der Schwerpunkt mit der Zeit verschiebt.

Es konnte in mehreren Untersuchungen gezeigt werden, dass Biofilter mit beiden Trägermaterialien geeignet sind, um Microcystine zu entfernen. Sand- und Aktivkohlefilter wiesen jedoch unterschiedlich lange Anlaufphasen (Lag-Phase) auf, in denen sich Mikroorganismen an Microcystine als neue Substrate gewöhnen. Die in den jeweiligen Untersuchungen beobachtete Dauer der Lag-Phase war auch teilweise für das gleiche Trägermaterial sehr unterschiedlich.

Wang et al. (2007) errichtetet zwei Aktivkohle- und ein Sandfiltersystem, die identisch konstruiert waren und parallel betrieben wurden. Ein Aktivkohlefilter wurde wöchentlich mittels Autoklavierung steril gehalten. Alle drei Filter wurden bei 25°C und

einer Filterkontaktzeit von 15 min betrieben. Der Zulauf wurde einem Trinkwasserwerk entnommen und enthielt eine mittlere DOC-Konzentration von 6 mg/L. MC-LR und -LA wurden jeweils in einer Konzentration von 5 µg/L zugegeben.

Beim unbehandelten Aktivkohlefilter waren nach den ersten Tagen abnehmende Entfernungsraten zu verzeichnen (Abbildung 2-3). Nach 38 Tagen steigerten sich die Entfernungsgrade beider Microcystine wieder auf 100% und blieben konstant. Die Autoren vermuteten, dass die ersten 38 Tage die Lag-Phase für eine Etablierung des Biofilms darstellten. Eine deutlich längere Lag-Phase wurde beim Sandfilter beobachtet, bei dem der Entfernungsgrad erst nach 210 Tagen von anfänglich weniger als 20% auf 100% gestiegen war. Der sterilisierte Aktivkohlefilter zeigte eine mit der Zeit abnehmende Adsorptionseffizienz, die allerdings bis zum Ende des Versuchs immer noch zum Großteil vorhanden war. Dies weist darauf hin, dass auch im unbehandelten Aktivkohlefilter die Adsorption wahrscheinlich immer noch eine Rolle spielte.

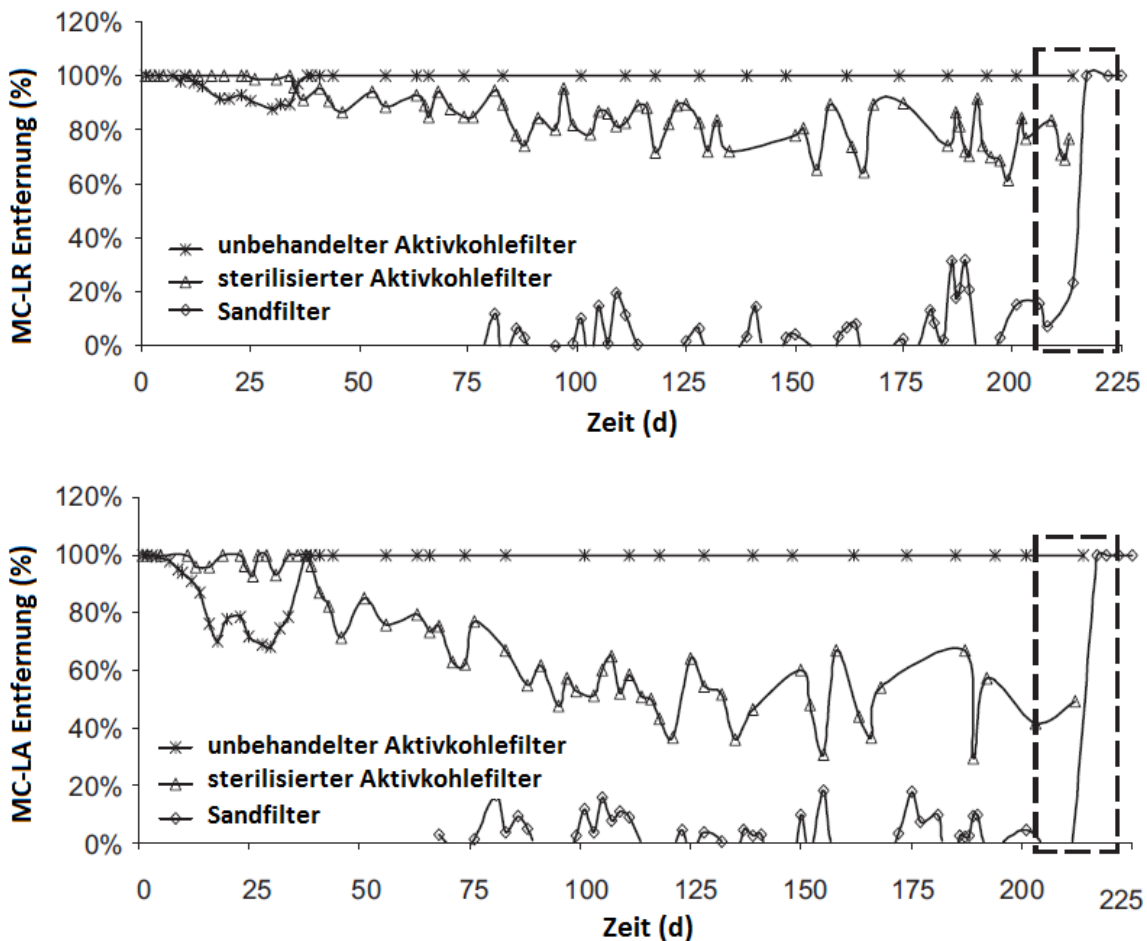


Abbildung 2-8: Die Entfernung von MC-LR und MC-LA durch einen unbehandelten bzw. sterilisierten Aktivkohlefilter sowie einen Sandfilter in den Untersuchungen von Wang et al. (2007)

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Wang et al. (2007) wurden in mehreren anderen Arbeiten (Ho et al. 2006a, 2007b, 2010, Grützmacher et al. 2002, Bourne et al. 2006) deutlich kürzere Lag-Phasen beim Sandfilter registriert.

Ho et al. (2006a) untersuchten drei Sandfilter in ihren Versuchen, Filter A mit vorhandenem Biofilm und mit vorherigem Kontakt zu Microcystinen, Filter B mit vorhandenem Biofilm, aber ohne vorherigen Kontakt zu Microcystinen und Filter C, der vor Versuchsbeginn autoklaviert wurde. Die Versuchstemperatur lag bei 20°C. Die Filterkontaktzeit wurde zwischen 7,5 und 30 min variiert. Die Konzentrationen von MC-LR und -LA im Zulauf der Filter betrugen jeweils 20 µg/L.

Beobachtet wurden kurze Lag-Phasen von 3 sowie 4 Tagen bei Filter B und C. Danach wurden beide Microcystinvarianten durch beide Filter vollständig entfernt. Bei Filter A wurde zu keinem Zeitpunkt Microcystin im Ablauf gemessen.

In einem weiteren Versuch von Ho et al. (2007b) wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Drei Sandfilter wurden vor Versuchseinsatz autoklaviert und chemisch behandelt, um eine ggf. vorhandene biologische Aktivität auszuschließen. Alle drei Filter konnten bereits nach 5 Tagen 10 bzw. 20 µg/L MC-LR im Zulauf bei einer Filterkontaktzeit von 15 min vollständig entfernen.

Ho et al. (2010) führten zudem eine Reihe Sandfilterversuche mit Kläranlagenablaufwasser durch. Der hierbei eingesetzte Sand war einem vorhandenen Filter entnommen und bereits biologisch aktiv. Der Sandfilter wurde mit einer Filterkontaktzeit von 15 min betrieben. Beschickt wurde der Sandfilter mit Kläranlagenablauf mit einer MC-LR-Konzentration von 6 µg/L bzw. kurzzeitig 14 µg/L. Eine Lag-Phase wurde nicht beobachtet. Im gesamten Versuchszeitraum von 130 Tagen unterschritt die Ablaufkonzentration stets 1 µg/L.

Grützmacher et al. (2002) führte einen Sandfilterversuch im größerem Maßstab durch. Bei einer Microcystinkonzentration von ca. 8 µg/L im Zulauf wurde stets ein Entfernungsgrad von über 90% erreicht. Auch hier wurde keine Lag-Phase beobachtet. Die Filterkontaktzeit war allerdings mit 4,5 h deutlich länger als in den Untersuchungen von Ho et al. (2006a, 2007b, 2010).

Versuche mit dem Aktivkohlefilter wurden unter anderen von Wang et al. (2007) und Newcombe et al. (2003) durchgeführt. In der bereits genannten Arbeit von Wang et al. (2007) wies der Aktivkohlefilter insgesamt eine sehr hohe Reinigungsleistung gegenüber Microcystinen auf, die lediglich in der Lag-Phase wegen noch nicht etablierter biologischer Aktivität und abnehmender Adsorptionskapazität abgeschwächt war.

Newcombe et al. (2003) führten ebenfalls Experimente mit Aktivkohlefiltern im Labormaßstab durch. Die eingesetzte Aktivkohle war aus einer Pilotanlage entnommen, die mehrere Monate zum Microcystinabbau betrieben wurde. Die Filterkontaktzeit wurde auf 15 min eingestellt. Der Zulauf war aufbereitetes, aber nicht gechlortes Trinkwasser, dem MC-LR und -LA zugesetzt war.

Der Versuch lief insgesamt 76 Tage (Tabelle 2-9). In den ersten 16 Tagen (Lag-Phase) wurden beide Microcystinvarianten im Ablauf gemessen, MC-LA in höheren

Konzentrationen als MC-LR. Danach schien der Filter vollständig eingefahren zu sein, da im Ablauf keine Microcystin mehr gemessen wurde. Am Tag 70 wurde eine Sterilisation des Filters unternommen. Danach stiegen die Microcystin-Konzentrationen im Ablauf wieder an. Dies wies auch darauf hin, dass die Entfernung von Microcystinen einer biologischen Degradation zuzuschreiben war.

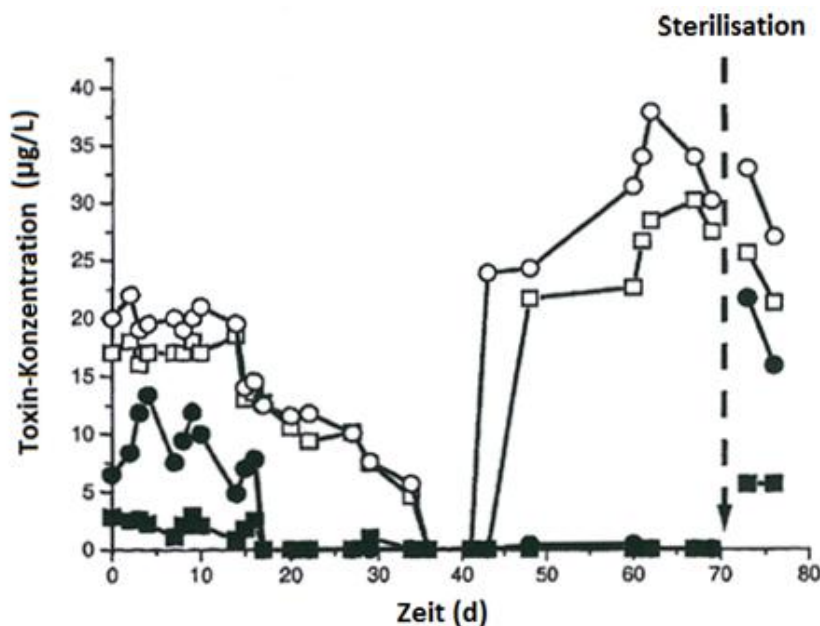


Abbildung 2-9: Aktivkohlefilter-Versuch im Labormaßstab zur Entfernung von Microcystinen; Zulauf MC-LR (□), Zulauf MC-LA (○), Ablauf MC-LR (■) und Ablauf MC-LA (●) über die Versuchszeit (Newcombe et al., 2003)

Ho et al. (2006b) stellten in ihren Versuchen fest, dass auch ein bereits an Microcystine adaptierter Aktivkohlefilter nach einer gewissen Betriebszeit wieder Lag-Phasen benötigt, bevor er sich wieder in einer stabilen Phase befindet. Die entsprechenden Versuche wurden mit einem bereits biologisch aktiven Aktivkohlefilter durchgeführt (Abbildung 2-10). Die Versuchstemperatur lag bei 20°C. Die hydraulische Aufenthaltszeit wurde auf 15 min eingestellt. Die gesamte Versuchszeit von neun Monaten wurde in fünf Versuchsphasen aufgeteilt. Die längste Lag-Phase von 21 Tagen wurde zu Beginn der ersten Versuchsphase aufgezeichnet. Danach wurden die Lag-Phasen wesentlich kürzer. In jeder Versuchsphase erreichte der Filter nach der Lag-Phase wieder eine 100% Reinigungsleistung bezüglich der Entfernung von MC-LR und MC-LA.

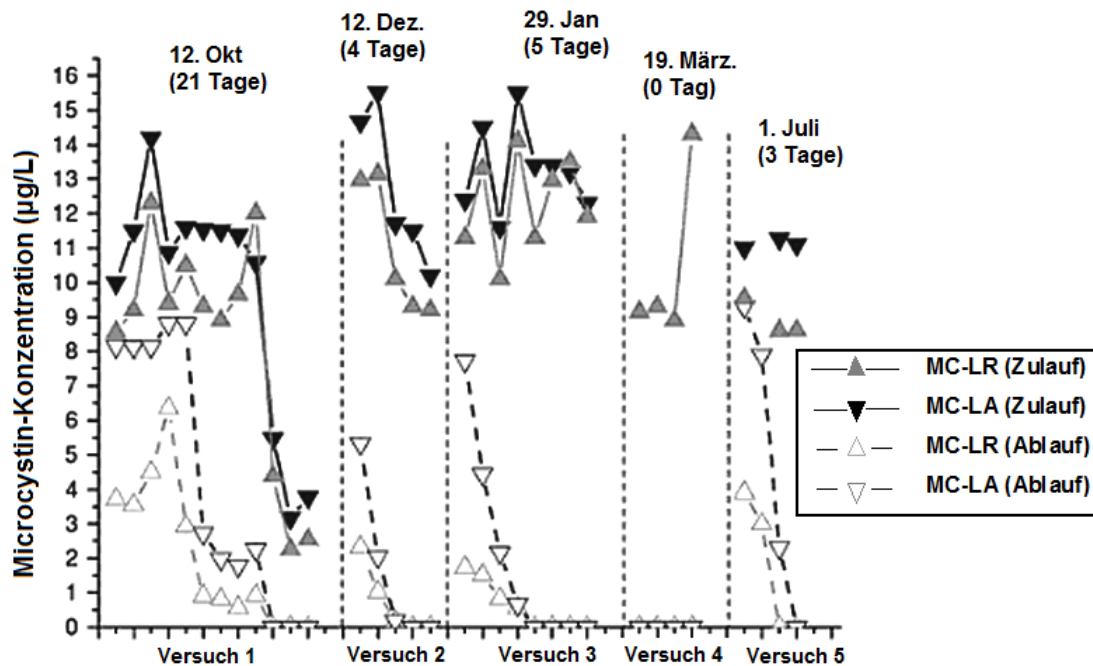


Abbildung 2-10: Microcystin-Konzentrationen in Zu- und Ablauf während eines Respiking Experiments von Ho et al. (2006b)

Den Einfluss der hydraulischen Aufenthaltszeit untersuchten Ho et al. (2006a, 2006c) in zwei Arbeiten. In beiden Arbeiten wurden Sandfilter verwendet. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren in beiden Arbeiten zum Großteil identisch. Bis zu 20 µg/L MC-LR und -LA wurden in beiden Untersuchungen den Filtern zugegeben. Die Filterkontaktzeit wurde in der einen Arbeit auf 7,5, 10, 15 sowie 30 min und in der anderen Arbeit auf 7,5, 10, 15, 30 sowie 50 min eingestellt. In beiden Untersuchungen wurde im Ablauf der Filter kein Microcystin gemessen. Die hydraulische Aufenthaltszeit schien in den beiden Untersuchungen keinen Einfluss auf die Reinigungsleistung der Filter zu haben.

Ein weiterer Aspekt, mit dem sich viele Untersuchungen befassten, war die Identifikation der Bakteriengruppen, die Microcystine abbauen konnten. Es konnte bereits gezeigt werden, dass diese Bakterien ubiquitär in der Umwelt vorhanden sind. Bisher sind bereits über 10 Microcystin-abbauende Bakteriengruppen aus Flüssen, Seen und Biofiltern nachgewiesen worden (Ho et al. 2007a). Die meisten stammen aus der Gattung *Sphingomonas*. Bourne et al. (1996, 2001) identifizierten zudem einen Gen-Cluster, *mlrA*, *mlrB*, *mlrC* und *mlrD*, der für die Degradation von MC-LR verantwortlich ist.

2.3 Arzneimittelrückstände und deren Entfernung

2.3.1 Verbrauchsmengen

Laut den Angaben der ROTEN LISTE 2009, dem in Deutschland meistgenutzten Arzneimittelverzeichnis, sind in Deutschland ca. 9.000 Arzneimittelpräparate für den menschlichen Gebrauch zugelassen. Dies entspricht über 2.000 verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen. Auf dem deutschen Markt werden jährlich rund 30.000 Tonnen Arzneimittelwirkstoffe umgesetzt (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2008). Zu den verkaufsstärksten Wirkstoffgruppen gehören die Schmerzmittel (Analgetika) und Antirheumatika, gefolgt von Antibiotika, Antiepileptika und blutdrucksenkenden Mitteln (Antihypertonika, Betarezeptorenblocker) (Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH, 2008). Schätzungsweise werden 2/3 der Arzneimittel von Ärzten verschrieben, während das restliche 1/3 ohne Verschreibungspflicht von den Patienten selbst erworben wird (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2008).

In der Tierhaltung sind zurzeit in Deutschland ca. 600 Wirkstoffen zugelassen. Für Behandlungszwecke werden pro Jahr schätzungsweise 2.500 Tonnen Wirkstoffe eingesetzt, davon 90% Antibiotika und Antiparasitika (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2008). Nicht erfasst ist allerdings, wie viele Wirkstoffe als Futtermittelzusatzstoffe verwendet werden. Ein Teil der Wirkstoffe werden sowohl in der Human- als auch Tiermedizin eingesetzt.

Basierend auf dem Arzneimittelverordnungsreport (2006) wurde in der Publikation „Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf“ des Umweltbundesamtes (2011a) eine Liste (Tabelle 2-10) von 54 Wirkstoffen mit einem jährlichen Verbrauch von > 10 Tonnen zusammengestellt. In der Liste wird zudem angegeben, welcher Anteil der verbrauchten Menge unverändert oder metabolisiert aus dem Körper ausgeschieden wird. Es lässt sich anhand dieser Darstellung erkennen, dass die Umweltrelevanz der Wirkstoffe nicht mit ihrer Verbrauchsmenge gleichgesetzt werden kann, da die stofflichen Umwandlungen bei den einzelnen Wirkstoffen doch sehr unterschiedlich sind.

Tabelle 2-10: Ergebnis der Bilanzierung aus dem Arzneiverordnungs-Report 2006, Wirkstoffe mit einem Jahresverbrauch (2005) > 10 Tonnen. Kursiv gekennzeichnet sind biologisch vollständig abbaubare Stoffe, Naturstoffe und pflanzliche Wirkstoffe, die für die weitere Betrachtung irrelevant sind (Umweltbundesamt, 2011a)

Nr.	Wirkstoff	Masse in to (Jahr 2005)		
		Gesamtbilanz (Verbrauch)	unverändert ausgeschieden	metabolisiert ausgeschieden
1.	Metformin	757	757	0
2.	Ibuprofen	265	13	252
3.	Metamizol-Natrium	202	20	182
4.	<i>Lactulose</i>	182	2	180
5.	Amoxicillin mit Enzym-Inhibitoren*	164	113	51
6.	Acetylsalicylsäure	137	7	130
7.	Allopurinol	132	40	92
8.	Piracetam	120	120	0
9.	Metoprolol	116	11	105
10.	Clindamycin	98	5	93
11.	<i>Johanniskraut</i>	88	k.A.	k.A.
12.	<i>Theophyllin</i>	88	13	74
13.	Paracetamol	87	8	78
14.	Acetylcystein	85	4	80
15.	Amoxicillin	76	53	24
16.	Valproinsäure	67	6	60
17.	Mesalazin	66	58	8
18.	Carbamazepin	64	4	59
19.	<i>Calciumcarbonat</i>	53	k.A.	k.A.
20.	Phenoxymethylpenicillin	52	38	14
21.	Diclofenac	48	16	32
22.	Verapamil	44	8	36
23.	Ranitidin	38	25	13
24.	Gabapentin	37	37	0
25.	Hydrochlorothiazid	34	32	1
26.	Irbesartan	30	28	3
27.	Sulfasalazin	27	3	24
28.	Sulfamethoxazol und Trimethoprim*	27	6	20
29.	Tramadol	27	19	7
30.	Levodopa und Decarboxylasehemmer*	26	12	14
31.	Furosemid	26	24	2
32.	Pentoxifyllin	26	2	24
33.	<i>Thymiankraut</i>	25	k.A.	k.A.
34.	Valsartan	24	23	2
35.	<i>Kaliumchlorid</i>	22	k.A.	k.A.
36.	Erythromycin	19	16	4
37.	Simvastatin	18	15	3
38.	<i>Calciumacetat, wasserfrei</i>	18	0	18
39.	Tilidin, Kombinationen*	17	2	14
40.	Clarithromycin	16	5	11
41.	Methotrexat	16	13	2
42.	Captopril	16	10	6
43.	Levetiracetam	15	11	4
44.	Bezafibrat	15	8	7

Nr.	Wirkstoff	Masse in to (Jahr 2005)		
		Gesamtbilanz (Verbrauch)	unverändert ausgeschieden	metabolisiert ausgeschieden
45.	Lisinopril	12	12	0
46.	Triamteren	12	4	8
47.	<i>Efeublätter</i>	12	k.A.	k.A.
48.	Sotalol	12	12	0
49.	Oxcarbazepin	11	1	11
50.	Clopidogrel	11	4	7
51.	Cefaclor	11	9	2
52.	Fenofibrat	10	0	10
53.	Sevelamer	10	10	0
54.	Spironolacton	10	3	7

*Angaben betreffen nur den Hauptwirkstoff

2.3.2 Eintrag in die Umwelt

Wie in Tabelle 2-10 gezeigt, gelangen Arzneimittelrückstände hauptsächlich durch menschliche oder tierische Ausscheidungen unverändert oder metabolisiert in die Umwelt. Die Arzneimittelmenge, die von Bürgern direkt über Toiletten oder den Hausmüll unverbraucht entsorgt wird, liegt schätzungsweise bei mehreren hundert Tonnen pro Jahr und ist anteilig eher gering. Die in den menschlichen oder tierischen Ausscheidungen enthaltenen Arzneimittelrückstände gelangen teilweise mit dem Kläranlagenablauf in die Oberflächengewässer, da die gezielte Entfernung von Arzneimitteln bisher nicht zu den Reinigungszielen der Abwasserbehandlung gehört. Ein weiterer nicht abgebauter Anteil adsorbiert an den Klärschlamm und kann z.B. durch die landwirtschaftliche Nutzung des Klärschlammes in den Boden gelangen. In geringen, aber nachweisbaren Konzentrationen gelangen die Arzneimittel von den Oberflächengewässern durch den Austausch mit den Grundwasserschichten ins Grundwasser sowie durch die Entnahme aus Oberflächengewässern oder Grundwasser ins Trinkwasser. In Abbildung 2-11 sind die Eintrittspfade von Arzneimitteln in die Umwelt anschaulich dargestellt. Demonstriert wird auch der Eintrittspfad der Arzneimittel aus der Tierhaltung.

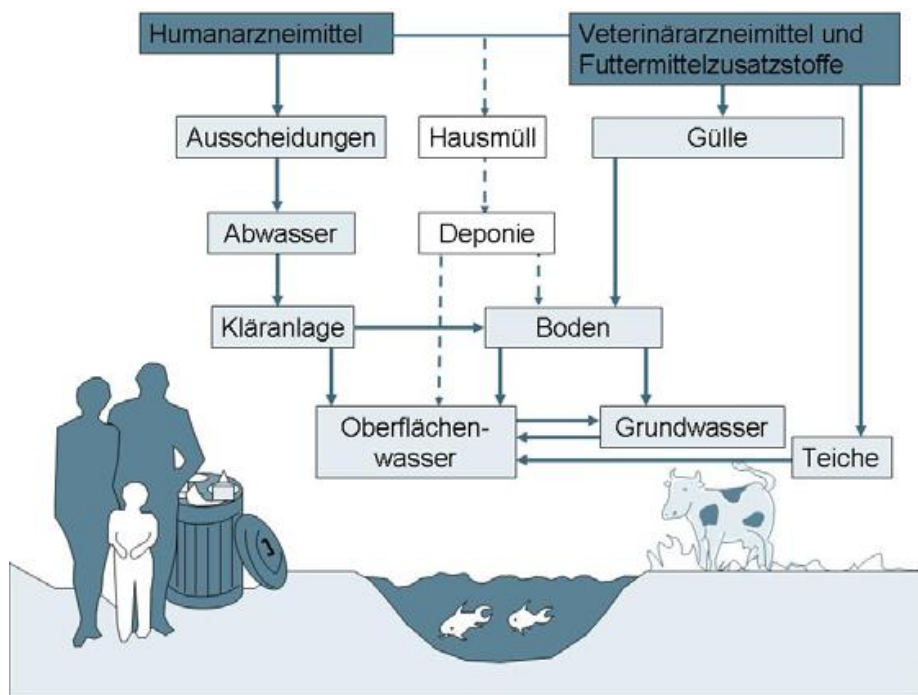


Abbildung 2-11: Eintrittspfade von Arzneimitteln in die Umwelt (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2008)

Zur Erfassung der Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln wurden im deutschsprachigen Raum insbesondere die folgenden Monitoringprogramme bzw. Studien durchgeführt.

- Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC), Hamburg, 2003
- Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie, LANUV-Fachbericht 2. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW), Recklinghausen, 2007
- Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Umweltbundesamt (UBA), 2011

Der Bericht vom UBA 2011 (Umweltbundesamt 2011b) basiert wiederum auf den ersten beiden Berichten sowie weiteren EU-Projekten und wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Im Folgenden werden die Angaben aus den oben genannten Arbeiten zusammenfassend dargestellt.

In Deutschland wurden bisher im Rahmen verschiedener Untersuchungen insgesamt 156 Wirkstoffe in einer der Umweltmatrices (Oberflächengewässer, Kläranlagenablauf, Grundwasser/Uferfiltrat, Trinkwasser, Klärschlamm/Gülle und Boden) mit mindestens einem positiven Befund detektiert, wobei Oberflächengewässer, Kläranlagenablauf und Grundwasser mit Abstand die am meisten untersuchten Matrices sind (Umweltbundesamt 2011b).

Im **Kläranlagenablauf** sind bisher in Deutschland 111 Wirkstoffe positiv nachgewiesen worden (Umweltbundesamt, 2011b). Die Konzentrationen liegen häufig

im Bereich von $\mu\text{g/L}$ vor. Maximale Werte im zweistelligen $\mu\text{g/L}$ -Bereich sind jedoch nicht ungewöhnlich. Die zitierte Tabelle 2-11 aus dem LANUV-Fachbericht (LANUV NRW, 2007) zeigt die Wirkstoffe, die regelmäßig mit Konzentrationen über $1 \mu\text{g/L}$ im Kläranlagenzulauf gemessen wurden. Dabei wurden die Wirkstoffe Bezafibrat, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sotalol und Sulfamethoxazol sowohl im Kläranlagenzulauf, als auch im -ablauf mit Konzentrationen von über $1 \mu\text{g/L}$ detektiert.

Tabelle 2-11: Gegenüberstellung von Wirkstoffkonzentrationen im Kläranlagenzulauf und -ablauf. Aufgenommen sind die Humanarzneistoffe, die regelmäßig mit Konzentrationen über $1 \mu\text{g/L}$ in Abwässern nachgewiesen werden (Elimination in mechanisch-biologischen Kläranlagen: ++ sehr gut, + gut, o mäßig, - keine, k.A. keine Angabe) (LANUV NRW, 2007)

	Kläranlagenzulauf [$\mu\text{g/l}$]	Kläranlagenablauf [$\mu\text{g/l}$]	Elimination
Paracetamol	> 10	> 0,1	++
Salicylsäure	> 10	> 0,1	++
Bezafibrat	> 1	> 1	+ bis ++
Carbamazepin	> 1	> 1	-
Diclofenac	> 1	> 1	o bis +
Fenofibrat	> 1	> 0,1	o bis +
Ibuprofen	> 1	> 0,1	++
Mestranol	> 1	k. A.	k. A.
Metoprolol	> 1	> 1	+
Primidon	> 1	> 0,1	+
Propranolol	> 1	> 0,1	++
Sotalol	> 1	> 1	k.A.
Sulfamethoxazol	> 1	> 1	o bis +

Die vom Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) (2003) ausgegebenen Monitoringergebnisse von 43 Kläranlagen in 8 Bundesländern zeigten bezüglich der relevanten Wirkstoffe im Kläranlagenablauf eine gute Übereinstimmung mit den oben genannten Ergebnissen des LANUV-Fachberichtes. So wurden die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, Iomeprol, Iopromid, gefolgt von Diclofenac (Analgetika) und Carbamazepin (Antiepileptikum) sowie Bezafibrat (Lipidsenker), Metoprolol und Sotalol (β -Blocker) als die Wirkstoffe mit den höchsten Konzentrationen im Kläranlagenablauf genannt.

In **Oberflächengewässern** sind bisher in Deutschland 131 Wirkstoffe mit positivem Befund detektiert worden (Umweltbundesamt, 2011b). Die meisten Stoffe liegen um eine Größenordnung niedriger als im Kläranlagenablauf im Konzentrationsbereich von $0,1 - 1,0 \mu\text{g/L}$ vor (Abbildung 2-12). Stoffgruppen, die schlecht abbaubar und adsorbierbar sind (wie z.B. Röntgenkontrastmittel), werden jedoch immer noch in ähnlichen Konzentrationen wie im Kläranlagenablauf nachgewiesen (Ternes et al.

2000, 2001; Putschew und Jekel, 2001; Ivaschekichin, 2005). Konzentrationen von über 1,0 µg/L wurden bei 35 Stoffen gemessen (Abbildung 2-12).

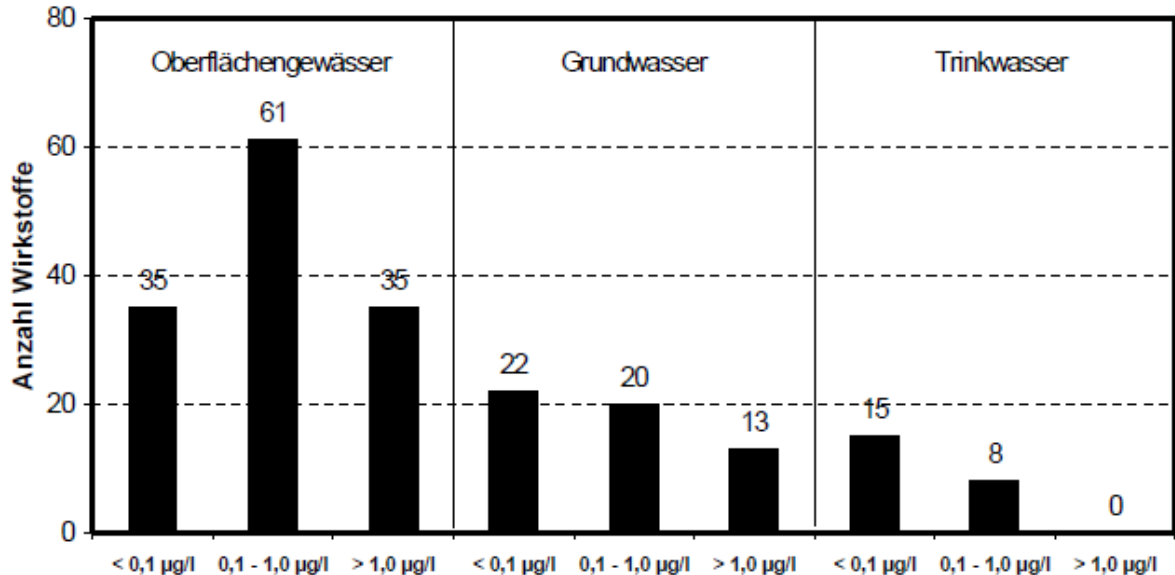


Abbildung 2-12: Anzahl der Wirkstoffe mit Positivbefund in Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser in Deutschland, dargestellt nach Konzentrationsklassen der höchsten gemessenen Konzentration MEC_{max} (maximal measured environmental concentration) (Umweltbundesamt, 2011b).

Arzneimittel, die sowohl im Bericht von BLAC (BLAC, 2003) als auch im Bericht von LANUV (LANUV NRW, 2007) mit Konzentrationen in Oberflächengewässern von über 0,1 µg/L genannt werden, sind vor allem Röntgenkontrastmittel Iomeprol, Iopromi und Iopamidol, Bezafibrat und Clofibrinsäure (Lipidsenker und -metaboliten), Diclofenac und Phenazon (Analgetika), Carbamazepin (Antiepileptikum), Metoprolol und Sotalol (β-Blocker), Sulfamethoxazol (Antibiotika), sowie Ifosfamid (Zytostatika).

Im **Grundwasser** sind bisher in Deutschland 55 Wirkstoffe positiv nachgewiesen worden (Abbildung 2-12). Die Konzentrationen liegen meistens um eine Potenzstufe niedriger als in Oberflächengewässern. Im Messprogramm vom BLAC (2003) wurde zwischen repräsentativem Grundwasser und exponiertem Grundwasser unterschieden. Dabei wurde deutlich, dass bei Grundwässern ohne spezielle Eintragssituation, wie z.B. dem Eindringen vom Deponiesickerwasser, eine flächendeckende Belastung nicht vorhanden ist. An den 120 Messstellen von repräsentativem Grundwasser wurden nur 10 von 38 Wirkstoffen sporadisch festgestellt. Bei exponiertem Grundwasser wurden hingegen deutlich mehr Stoffgruppen mit höheren Konzentrationen gemessen. Es lässt sich daher vermuten, dass die gemessenen Konzentrationen von über 1,0 µg/L bei 13 Wirkstoffen (Abbildung 2-12) auch auf spezielle Eintragssituationen vor Ort zurückzuführen sind.

Der LANUV-Fachbericht nannte vor allem die folgenden Wirkstoffe mit Konzentrationen von über 0,1 µg/L im Grundwasser:

Iomeprol, Iopamidol und Diatrizoat (Röntgenkontrastmittel), Bezafibrat (Lipidsenker), Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon (Analgetika), Sotalol (β-Blocker), Sulfamethoxazol und Trimethoprim (Antibiotika).

Im Trinkwasser wurden bisher 23 Wirkstoffe mindestens einmal positiv nachgewiesen (Abbildung 2-12). Die Konzentrationen liegen überwiegend unter 0,1 µg/L. Diese 23 Wirkstoffe mit ihren jeweiligen höchsten gemessenen Konzentrationen sind in Abbildung 2-13 dargestellt. Konzentrationen von über 0,1 µg/L wurden bei Diatrizoat und Iopamidol der Stoffgruppe Röntgenkontrastmittel, Phenazon, Naproxen, Propyphenazon und AMDOPH der Stoffgruppe Analgetika und -metabolite sowie Fenofibrat und Clobibrinsäure der Stoffgruppe Lipidsenker und -metabolite gemessen.

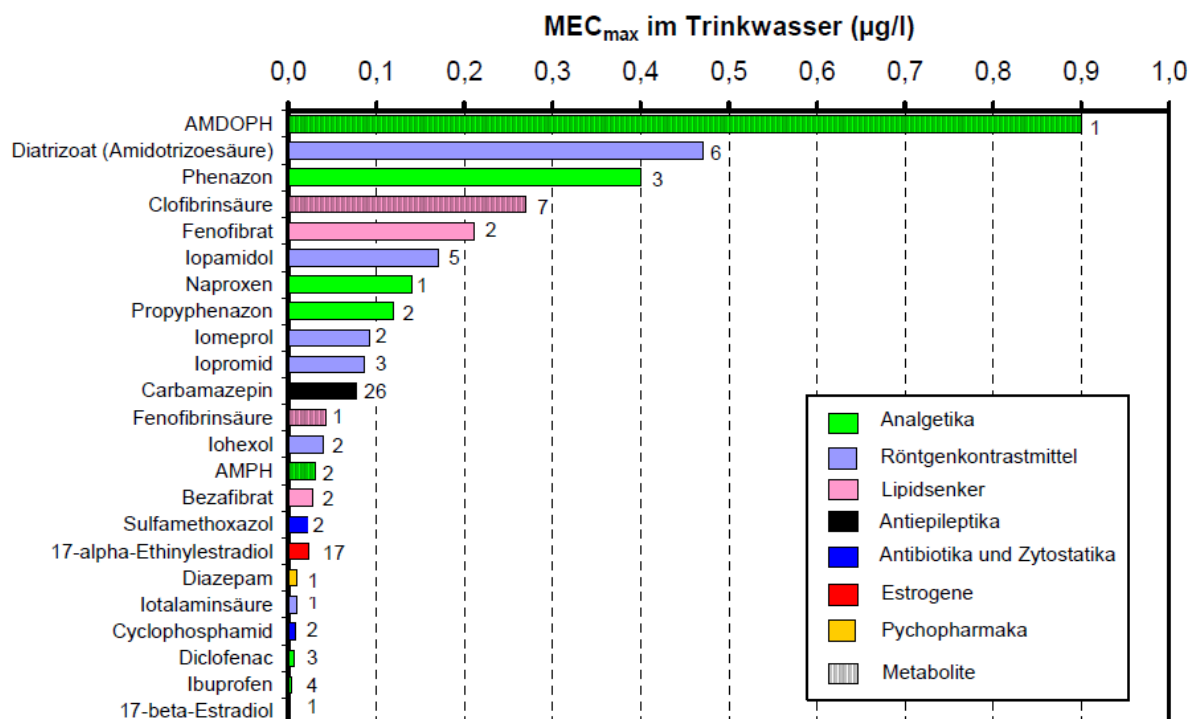


Abbildung 2-13: Wirkstoffe mit mindestens einem Positivbefund im Trinkwasser in Deutschland, dargestellt nach der höchsten im Trinkwasser gemessenen Konzentration MEC_{max,TW}. Die Zahlenangabe am Balken gibt die Anzahl der Datenbankeinträge im Trinkwasser an (Umweltbundesamt, 2011b).

2.3.3 Risiken für die Umwelt und Gesundheit

Unter den bisher in allen Umweltmatrices gemessenen Arzneimittelwirkstoffen werden drei Wirkstoffgruppen, hormonell aktive Substanzen, Zytostatika und Antineoplastika sowie Antiinfektiva (wie z.B. Antibiotika) als besonderes relevante Umweltschadstoffe angesehen (Ternes und Joss, 2006). Hormonell aktive Substanzen sind bereits im hohen ng/L-Bereich im Abwasser detektiert worden, bei dem eine Beeinflussung von

aquatischen Organismen gegeben ist. Zytostatika und Antineoplastika sind chemisch hoch reaktiv und besitzen genotoxisches Potential. Antiinfektiva können einerseits aquatische und terrestrische Mikroorganismen direkt beeinflussen, andererseits könnte durch deren Verbreitung eine Antibiotika-Resistenz gebildet werden, die letztendlich auch eine Gefahr für Menschen darstellt.

Bezüglich der Umweltrelevanz von Arzneimitteln stieg auch die Anzahl der ökotoxikologischen Untersuchungen zu Arzneimittelwirkstoffen in den letzten Jahren. Die Tests zielten meistens standardmäßig auf die akute Toxizität (lethal concentration LC), den Effekt einer akuter Immobilisation oder Wachstumshemmung (effective concentration EC) für Algen, Daphnien und Fische ab (Van de Plassche und Balk, 1997; Länge et al., 2001; Wenzel et al., 2001; Kopf, 1997; Ferrari et al., 2003; Liebig, 2005a, Liebig et al., 2005b; Oetken et al., 2005; Brain et al., 2004). Abgesehen von hormonell aktiven Substanzen liegen die Konzentrationen, bei denen akute Auswirkungen wie Immobilisation oder Mortalität zu erwarten sind, im mg/L-Bereich, sodass bei den in Oberflächengewässern vorliegenden Arzneimittelkonzentrationen im µg/L-Bereich nicht von einer akuter Umweltauswirkung auszugehen ist.

Allerdings sind bereits Untersuchungsergebnisse bekannt, die darauf hinweisen, dass durch chronische Exposition die Akkumulation und Übertragung von Schadstoffen oder das Auftreten von Schadwirkungen auf Organismen hervorgerufen werden können. Beispielsweise wurde in der Untersuchung von Liebig (2005) beobachtet, dass der Wurm *L. variegatus* nach 35-tägiger Exposition mit 17alpha-ethinylestradiol den Wirkstoff akkumulieren konnte. Weiterhin wurde gezeigt, dass eine Übertragung von akkumuliertem 17α-ethinylestradiol auf aquatische Organismen und Raubfische stattfinden konnte. Eine Studie des Bayerischen Landesamts für Wasserwirtschaft (Schwaiger und Triebkorn, 2005) zeigte, dass eine langfristige Exposition mit Diclofenac und Carbamazepin in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen durchaus zu nachweisbaren Effekten bei Fischen führen kann. Bei adulten Regenbogenforellen wurde eine histopathologische Veränderung bereits nach 28-tägiger Exposition mit 5 µg/L Diclofenac beobachtet. Ebenfalls sichtbar waren Veränderungen klinischchemischer Parameter und Veränderungen von Organellen in der Niere nach einer 28-tägigen Exposition mit Carbamazepin von 1 µg/l. Die ermittelten Schwellenwerte bei adulten Fischen lagen hierbei um den Faktor 10^2 bis 10^5 unter den für Algen und Invertebraten ermittelten Wirkungswerten. Die Autoren wiesen daher darauf hin, dass die Wahl des Testorganismus einen immensen Einfluss auf die Einschätzung der Toxizität eines Wirkstoffes hat. Eine Risikoeinschätzung der Wirkstoffe aufgrund der ermittelten chronischen LC-, EC- oder NOEC (no observed effect concentration)-Werte für Nicht-Wirbeltiere erschien bedenklich.

Welche Effekte die im Trinkwasser befindlichen Arzneimittel im Konzentrationsbereich von Nanogramm pro Liter auf die menschliche Gesundheit ausüben können, ist allerdings bisher schwer einzuschätzen. In einer von Webb et al. (2003) im Auftrag des Landes Brandenburg durchgeführten Studie wurde, basierend auf den Wirkstoffkonzentrationen im Trinkwasser, die tägliche sowie lebenslange Aufnahmemenge von unterschiedlichen Wirkstoffen berechnet. Es wurde festgestellt, dass die täglich aufgenommenen Mengen mindestens um den Faktor 1000 unter den

Plasmakonzentrationen sind, bei denen eine therapeutische Wirkung auftritt. Daher erscheint eine direkte Schadwirkung aus dem Trinkwasser unwahrscheinlich.

Außer aus dem Trinkwasser können Arzneimittelwirkstoffe auch über die Nahrungskette aufgenommen werden und auf diesem Weg ein gesundheitliches Risiko darstellen. Hierzu liegen allerdings noch nahezu keine Angaben vor.

2.3.4 Prioritäre umweltrelevante Stoffe

Die Identifizierung umweltrelevanter Stoffe ist ein wichtiger Schritt im gesamten Umgang mit der Problematik der Arzneimittelrückstände. Eine möglichst präzise Erfassung und Einschränkung der wichtigen Stoffe und Stoffgruppen hilft sowohl der Verfahrensauswahl auf Kläranlagen, als auch der Gesetzgebung. Für die Bewertung der Umweltrelevanz werden meistens die Aspekte Verbrauchsmengen, Umweltkonzentrationen, Umweltauswirkungen und Stoffeigenschaften berücksichtigt.

Der LANUV NRW Fachbericht (2007) fasst eine Liste von 29 Wirkstoffen der Humanmedizin sowie sieben Wirkstoffe und drei Wirkstoffgruppen der Veterinärmedizin zusammen, die als potenziell umweltrelevant eingestuft werden. Diese 36 Wirkstoffe und drei Wirkstoffgruppen erfüllen folgende Kriterien:

- Konzentration in Oberflächengewässern $> 0,01 \mu\text{g/L}$, positiver Befund im Grundwasser oder Trinkwasser, oder Konzentration im Boden oder Wirtschaftsdünger $> 100 \mu\text{g/kg}$
- Das Verhältnis zwischen der berechneten Umweltkonzentration (predicted environmental concentration, PEC) und der Effektkonzentration des empfindlichsten Testorganismus (predicted no-effect concentration, PNEC) PEC/PNEC ist > 1
- Biologische Abbaubarkeit $< 10\%$ oder Halbwertszeit im Boden $> 60\text{d}$

Basierend auf dem LANUV-Fachbericht und weiteren Angaben aus EU-Projekten und wissenschaftlichen Veröffentlichungen erstellte das Umweltbundesamt (2011b) eine Liste der prioritären Stoffe. 24 Wirkstoffe, die ein Verhältnis $\text{MEC}_{\text{max}}/\text{PNEC} > 1$ (MEC_{max} = maximale Umweltkonzentration; PNEC = Effektkonzentration des empfindlichsten Testorganismus) in Deutschland aufweisen, wurden mit hoher Priorität versehen. Damit stellen diese Stoffe eine konkrete ökotoxikologische Gefahr für das aquatische System dar. 17 Wirkstoffe, die in Oberflächengewässern, Grund- oder Trinkwasser gemessen wurden, wurden mit mittlerer Priorität versehen. Für diese 17 Wirkstoffe liegen jedoch keine ökotoxikologischen Daten vor, so dass deren Umweltauswirkungen noch nicht eingeschätzt werden können. Darüber hinaus wurden weitere 56 Stoffe, denen aufgrund stark zunehmender Verbrauchsmengen und mangelnder verlässlicher Daten mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte, in die Liste aufgenommen. Die 24 Wirkstoffe mit hoher Priorität sind in Tabelle 2-12 dargestellt.

Tabelle 2-12: Arzneistoffe mit hoher Priorität, ihr ökotoxikologisches Wirkpotenzial, Vorkommen in der aquatischen Umwelt (Oberflächengewässer OW, Grundwasser GW, Trinkwasser TW) sowie die Entwicklung der Verbrauchsmengen im Zeitraum 2002 bis 2009 (Umweltbundesamt, 2011b).

Wirkstoffe	Umweltbefunde			Ökotoxikologie		Verbrauchsmenge			Begründung
	OW	GW	TW	PNEC	MEC/PNEC	2009	Entwicklung 2002 – 2009		
	+++ > 1 µg/L ++ 0,1 - 1 µg/L + < 0,1 µg/L			+++ < 0,1 µg/L ++ 0,1 - 1 µg/L + 1 - 10 µg/L - > 10 µg/L		[kg/a]	[kg/a]	[%]	
Paracetamol	+++	< BG		+	≥ 1	564.712	-47.165	-8	
Metoprolol	+++	++		+	< 1	153.125	50.515	49	Hohe Konzentrationen im OW und GW, zunehmende Verbrauchsmengen, mittlere PNEC-Werte, MEC/PNEC nahe 1
Amoxicillin	++	++		+++	≥ 1	141.761	38.009	37	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Diclofenac	+++	+++	+	++	≥ 1	91.583	3.271	4	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Carbamazepin	+++	+++	+	+	≥ 1	64.270	-21.929	-25	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Sulfamethoxazol	+++	++	+	++	≥ 1	34.948	-9.939	-22	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Ciprofloxacin	+	< BG		+++	≥ 1	32.979	15.796	92	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Clarithromycin	++	+	< BG	++	≥ 1	14.917	6.960	87	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial

Naproxen	++	++	++	+	< 1	14.733	6.334	75	Hohe Konzentrationen im OW, GW und TW, zunehmende Verbrauchsmengen, mittlere PNEC-Werte
Erythromycin	+++	+	< BG	++	≥ 1	9.435	-6.604	-41	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Doxycyclin	+	< BG	< BG	+++	≥ 1	9.198	-965	-9	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Primidon	+++			++	≥ 1	7.212	-1.745	-19	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Roxithromycin	++	+	< BG	++	≥ 1	5.662	-1.456	-20	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Oxytetracyclin	+++	++	< BG	+	≥ 1	1.725	-156	-8	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Tetracyclin	+++	++	< BG	++	≥ 1	698	-622	-47	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Chlortetracyclin	++	++	< BG	+++	≥ 1	73	-1	-2	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Chloramphenicol	++	< BG	< BG	+++	≥ 1	68	-100	-59	Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
17-alpha-Ethinylestradiol	+	+	+	+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
17-beta-Estradiol	+	+	+	+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Mestranol	++	< BG	< BG	+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Norethisteron	++			+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Sulfadimethoxin	+++	< BG		+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Sulfadimidin	+++	+++	< BG	+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial
Tiamulin	++			+++	≥ 1				Wirkungsseitiges Gefährdungspotenzial

2.3.5 Leitlinien und Orientierungswerte

Bzgl. der einzuhaltenden Arzneimittelkonzentrationen in Umweltmatrices bestehen bisher noch keine verbindlichen Vorgaben. Der Vorschlag, die drei Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac, 17β -estradiol (E2) und 17α -ethinylestradiol (EE2) als prioritäre Stoffe mit Umweltqualitätszielen in die Oberflächengewässerverordnung (OGewV) aufzunehmen, wurde wieder zurückgestellt, unter anderem weil sie derzeit im Rahmen von EU-Prioritätsfestsetzungsverfahren auf Relevanz geprüft werden.

Das Umweltbundesamt hat 2003 eine Empfehlung veröffentlicht, in der zur Vorsorge für die menschliche Gesundheit aus Sicht der Trinkwasserversorgung gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) angegeben wurden (Hermann, 2009; LANUV NRW, 2009). Je nach stofflicher Wirkung und Gefahrenpotential wird in folgende Orientierungswerte unterschieden:

- $GOW_1 = 0,1 \mu\text{g/L}$ für Stoffe, die nachweislich nicht gentoxisch sind oder nicht als solche bewertet werden.
- $GOW_2 = 0,01 \mu\text{g/l}$ für Stoffe, die nachweislich gentoxischen sind.
- $GOW_3 = 0,3 \mu\text{g/l}$ für Stoffe, die gemäß GOW_1 nachweislich nicht gentoxisch sind, für die aber keine aussagekräftigen Daten über ihre Neuro- und Immuntoxizität oder ihr keimzellschädigendes Potential vorliegen,
- $GOW_4 = 1 \mu\text{g/l}$ für Stoffe die nachweislich nicht gentoxisch, neurotoxisch oder eimzellschädigend sind.

Bezüglich der Umweltrisikoeinschätzung ist die Leitlinie der Europäischen Arzneimittelagentur (EMA) hervorzuheben (EMA, 2011). Der Ablauf einer solchen Umweltrisikoeinschätzung wird in Abbildung 2-14 als Flussdiagramm dargestellt. Der Prüfprozess ist in zwei Phasen aufgeteilt. In der ersten Phase wird die Wirkstoffkonzentration als Entscheidungskriterium angenommen. Wirkstoffe mit Konzentrationen unter 10 ng/L in Oberflächengewässern (außer hormonell wirksame Substanzen) werden als unbedenklich eingestuft. Bei Konzentrationen höher als 10 ng/L wird die zweite Phase des Prüfprozesses eingeleitet. In dieser Phase erfolgt die Bewertung nach dem Verbleib und den ökotoxischen Wirkungen des Arzneimittels in aquatischen und gegebenenfalls terrestrischen Systemen. Dieser Prüfprozess der EMA ist auch eine wichtige Grundlage für die Erstellung der im Abschnitt 2.3.4 erläuterten Prioritäten-Liste des Umweltbundesamtes (Umweltbundesamt, 2011b).

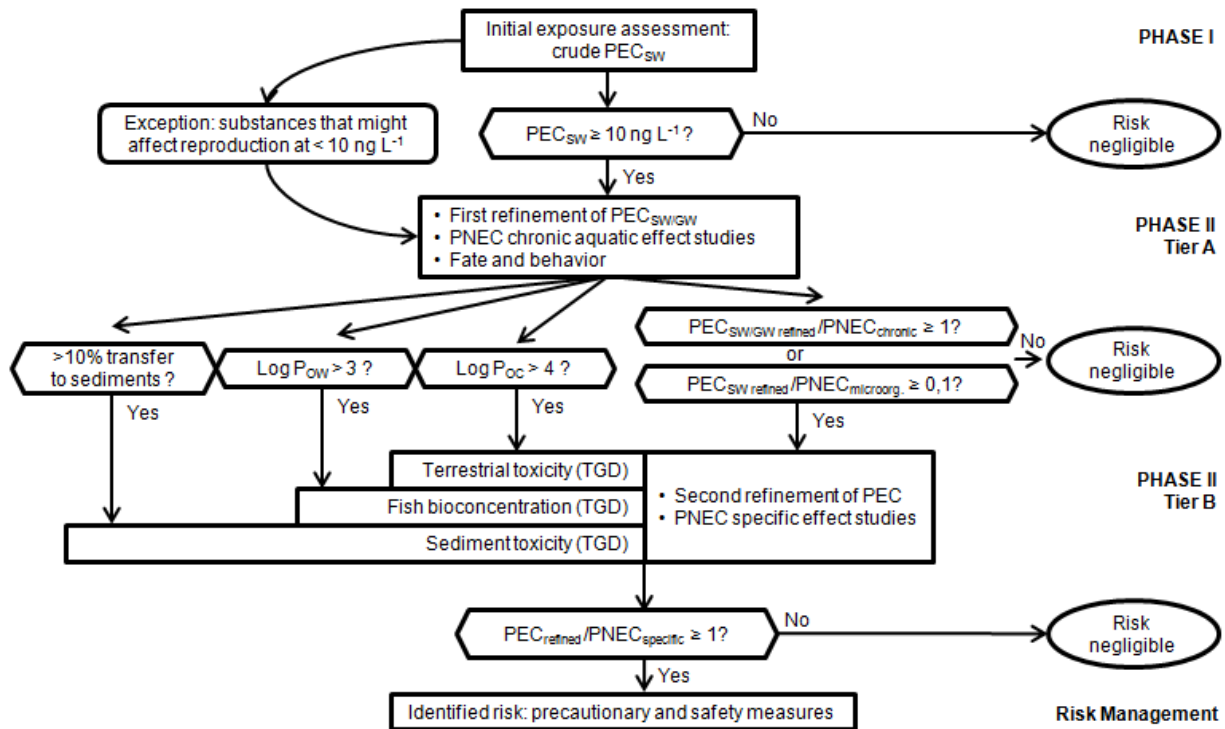


Abbildung 2-14: Vereinfachtes Schema des Ablaufs einer Umweltrisikoeinschätzung nach EMEA (2011)

2.3.6 Verfahren zur Reduzierung von Arzneimittelrückständen im Abwasser

2.3.6.1 Adsorption mit Aktivkohle

Die Entfernung von Arzneimittelrückständen im Abwasser durch Adsorption an Aktivkohle hat sich insgesamt als ein effektives und praktikables Verfahren erwiesen, auch wenn nicht alle Wirkstoffe mit dem gleichen Wirkungsgrad eliminiert werden können.

In Untersuchungen auf der kommunalen Kläranlage Neu Ulm (Metzger und Kapp, 2007) wurde eine Adsorptionsstufe den Nachklärbecken nachgeschaltet. Pulveraktivkohle (PAK) wurde mit einer Dosiermenge von 10 bzw. 20 mg/L zugegeben. Die Abtrennung der PAK erfolgte durch ein Sedimentationsbecken, wobei der PAK-haltige Schlamm zurückgeführt wurde. Alle 15 im Kläranlagenablauf gemessenen Arzneimittelwirkstoffe (Stoffgruppen Analgetika, Lipidsenker, Beta-Blocker und Antibiotika) konnten bereits mit einer Dosiermenge von 10 mg/L im Mittel zu 80% entfernt werden. Eine Erhöhung der Dosis auf 20 mg/L führte zu noch höheren Eliminationsraten. Unter den 5 gemessenen Röntgenkontrastmitteln konnten die nicht-ionischen Iomeprol, Iopromid und Iohexol auch bereits bei 10 mg/L PAK-Zugabe zu mehr als 70% entfernt werden. Die Verbindung Iopamidol und die ionische Amidotrizoesäure wurden hingegen mit 11 bzw. 48% deutlich schlechter eliminiert. Der Entferungsgrad von Amidotrizoesäure lag auch mit 20 mg/L PAK-Zugabe lediglich bei 44%.

Diese relativ schlechte Adsorbierbarkeit von Röntgenkontrastmitteln wurde in mehreren Arbeiten bestätigt. Nowotny et al. (2007) untersuchten die Adsorption von 10 Arzneimitteln und vier Röntgenkontrastmitteln mit einer PAK-Dosis von 10 mg/L. Die Entfernungsgrade von Röntgenkontrastmitteln waren im Gegensatz zu den von Arzneimitteln deutlich niedriger. In der Arbeit von Abegglen et al. (2011) wiesen die beiden Röntgenkontrastmittel Primidon und Iopromid bei einer PAK-Zugabe von 10 mg/L niedrigere Eliminationsgrade auf als die Arzneimittel. Bei einer erhöhten PAK-Zugabe auf 15 mg/L konnte deren Elimination allerdings deutlich verbessert werden. In der Untersuchung im Rahmen des POSEIDON-Projektes zur Adsorption von Arzneimitteln im Trinkwasser wurden Röntgenkontrastmittel ebenfalls als unzureichend adsorbierbar bezeichnet (POSEIDON, 2004).

Ein weiterer durch Adsorption relativ schlecht eliminierbarer Wirkstoff ist Sulfamethoxazol. Dies ergaben die Untersuchungen von Abegglen et al. (2011), Projekt-POSEIDON (2004) und eine Untersuchung von McArdell et al. (2009).

Die Eliminierbarkeit von hormonell aktiven Substanzen durch Aktivkohle wurde in der Kläranlage Albstadt-Ebingen (Metzger, 2007) überprüft. Die östrogene Gesamtaktivität wurde als biologischer Summenparameter Estradioläquivalentkonzentration (EEQ) wiedergegeben, der die hormonell aktiven Substanzen in Äquivalenten der Bezugssubstanz 17 β -Estradiol ausdrückt. Entfernungsgrade von ca. 80% konnten erreicht werden. Nach der Aktivkohle-Flockung lag der EEQ-Wert im Ablauf der Kläranlage unter 0,5 ng/L.

Der Einfluss von verschiedenen Verfahrensführungen untersuchten Böhler et al. (2010) und das EU-Projekt NEPTUNE (NEPTUNE, 2010). Es zeigte sich in beiden Untersuchungen, dass durch die Rückführung der eingesetzten PAK in die Biologie eine deutlich höhere Effizienz erreicht werden konnte. In der Untersuchung des NEPTUNE-Projekts konnte bei einer PAK-Dosis von 20 mg/L allein durch die Rückführung der durchschnittliche Eliminationsgrad aller fünf Zielsubstanzen (Roxithromycin, Diclofenac, Carbamazepin, DHH und Iomeprol) 23% erhöht werden.

Insgesamt wurde in vielen Untersuchungen eine PAK-Dosis von 10 bis 20 mg/L gewählt. Eine noch höhere Dosis führt zu besseren Reinigungsleistungen. So wurde z.B. im Projekt NEPTUNE die PAK-Dosis zwischen 20 und 80 mg/L variiert und dadurch eine Erhöhung des durchschnittlichen Entfernungsgrades aller fünf Zielsubstanzen von 18% erreicht. Diese Effizienzerhöhung stand jedoch nicht in Verhältnismäßigkeit zum deutlich erhöhten PAK-Bedarf.

Beier (2010) und McArdell (2010) führten Untersuchungen mit Krankenhausabwasser durch, wobei Erster das Verfahren der Festbettfiltration untersuchte. Er wies nach, dass im Krankenhausabwasser ähnliche Eliminationsraten (> 80%) wie im kommunalen Abwasser erreicht werden können. Dies lag vermutlich daran, dass das Abwasser vor der Aktivkohlefiltration bereits durch eine Membranfiltration behandelt wurde. Die Konzentrationen der Arzneimittel im Zulauf der Aktivkohlefiltration waren somit bis auf eine Wirksubstanz nicht deutlich höher als im kommunalen Abwasser. Dagegen lagen in der Untersuchung von McArdell (2010) die Konzentrationen einiger Arzneimittel im höheren Bereich von > 10 μ g/L. Die Eliminationsgrade in dieser Untersuchung waren entsprechend niedriger als in der Untersuchung von Beier

(2010). Es lässt sich aus dem Vergleich der Ergebnisse der beiden Untersuchungen ableiten, dass die Effizienz des Adsorptionsverfahrens mit PAK zur Entfernung von Arzneimittelstoffen im Krankenhausabwasser deutlich von den vorliegenden Konzentrationen der Zielstoffe beeinflusst wird.

2.3.6.2 Ozonung

Wie das Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle ist die Ozonung eines der in den letzten zehn Jahren am häufigsten untersuchten Verfahren zur Behandlung von Arzneimittelrückständen im kommunalen Abwasser. Sowohl Laboruntersuchungen als auch halbtechnische Versuche haben gezeigt, dass bis auf wenige Substanzen (wie Röntgenkontrastmittel) die Ausgangsstoffe sehr effektiv durch Ozonung eliminiert werden konnten. Bedenken ergaben sich jedoch aus der Erkenntnis, dass Ozon die Ausgangsstoffe nicht vollständig mineralisieren kann, sondern zum großen Teil nur ihre molekulare Struktur verändert. Insofern werden zwar die Ausgangsstoffe merklich reduziert, es entsteht jedoch eine Vielzahl von Transformationsprodukten, die nicht vollständig erfasst werden können. Darüber hinaus sind ihre stofflichen Eigenschaften sowie ihre Umweltrelevanz teilweise unklar. In der Tat haben die neuesten Untersuchungen, die sich mit dieser Problematik auseinandersetzten, vereinzelt eine Erhöhung der Toxizität nach der Ozonung nachgewiesen.

Die Ozonung von Kläranlagenabläufen zur Entfernung von Arzneimittelrückständen wurde unter anderen im Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl (Beier, 2010), im Projekt Micropoll des Bundesamts für Umwelt (Abegglen et al., 2009), im Projekt PILOTOX vom Kompetenzzentrum Wasser Berlin (Bahr et al., 2007), auf der Kläranlage Kloten-Opfikon (Huber et al., 2005), im EU-Projekt POSEIDON (Ternes et al., 2004) sowie auf der Kläranlage Braunschweig (Ternes et al., 2003) systematisch untersucht. In Tabelle 2-13 werden die wesentlichen Ergebnisse ausgewählter Untersuchungen zur Effizienz der Ozonung zusammengestellt.

Tabelle 2-13: Eliminationsgrade bzw. Ablaufkonzentrationen der Ozonierung verschiedener Arzneimittelwirkstoffe (Pinnekamp et al., 2010, verändert)

	Ternes et al., 2003	Abegglen et al., 2009		Beier, 2010	Bahr et al., 2007
	Ablauf Ozonierung 10/15 mg O ₃ /L bzw. 0,4-0,6 g O ₃ /g DOC (n=2)	Ablauf Nachklärung	Ablauf Ozonierung 0,62 g O ₃ /g DOC	Ablauf Ozonierung 1,02 g O ₃ /g DOC	Ablauf Ozonierung 1,0 g O ₃ /g DOC
	[µg/L]	[ng/L]	[ng/L]	[%]	
Antibiotika					
Ciprofloxacin				98,5	
Trimethoprim	< BG (> 85%)	137 ± 63	< 5		
Sulfamethoxazol	< BG (> 92%)	199 ± 113	9 ± 12		
Clarithromycin	< BG (> 76%)	243 ± 116	9 ± 12	76,2	

Erythromycin	< BG (> 92%)	35 ± 17	< 20		
Roxithormycin	< BG (> 91%)	9 ± 10	1		
Metronidazol				98,3	
Moxifloxacin				96,7	
Antiepileptika					
Carbamazepin	< BG (> 98%)	542 ± 128	< 3	98,1	< NWG
Antiphlogistika					
Ibuprofen	< BG (> 48%)	51 ± 33	24 ± 31	68,0	< NWG
Naproxen	< BG (> 50%)	274 ± 52	< 10		< NWG
Indomethacin	< BG (> 50%)				
Diclofenac	< BG (> 96%)	1.224 ± 320	< 10	99,4	< NWG
Tramadol				95,9	
Ketoprofen					> 80%
Indometacin					< NWG
Lipidsenker					
Bezafibrat				97,9	< NWG
Clofibrinsäure	< BG (> 59%)	17 ± 18	7 ± 6		> 80%
Fenofibrinsäure	< BG (> 62%)				
β-Blocker					
Bisoprolol				97,9	
Atenolol	< BG (> 86%)	1.618 ± 29	297 ± 264		
Sotalol	< BG (> 96%)	471 ± 86	< 16		
Celiprolol	< BG (> 82%)				
Propranolol	< BG (> 72%)	89 ± 56	5 ± 6		
Metoprolol	< BG (> 93%)	452 ± 109	59 ± 52		
Natürliches Östrogen					
Estrose	< BG (> 80%)				< NWG
Estradiol					< NWG
Ethinylestradiol					< NWG
Röntgen-kontrastmittel					
Amidotrizoesäure				-7,9	
Iopamido	57% ¹⁾ ; 84% ²⁾	57 ± 64	48 ± 41	60,4	56%
Iomeprol	80% ¹⁾ ; 91% ²⁾	21 ± 17	16 ± 7		
Diatrizoat	13% ¹⁾ ; 14% ²⁾	102 ± 106	117 ± 177		40%
Iopromid	73% ¹⁾ ; 90% ²⁾	1.046 ± 473	1.150 ± 582		55%
Iohexol					

Pharmaka BG = 0,050 µg/L

Estron BG = 3 ng/L

Nachweisgrenzen NWG nicht in der ursprünglichen Arbeit explizit ausgewiesen

¹⁾ Ozonkonzentration 10 mg/L

²⁾ Ozonkonzentration 15 mg/L

Nahezu alle Arzneimittelwirkstoffe werden nach der Ozonung weitestgehend in ihren Konzentrationen reduziert. Eine Dosiermenge von 0,6 bis 1,0 mg O₃/ mg DOC scheint sich zu bewähren. Die einzige Stoffgruppe, die eine hohe Resistenz gegenüber einer Ozonung zeigt, sind die Röntgenkontrastmittel, insbesondere darunter der Zielstoff Diatrizoat.

Abegglen et al. (2009) führten ökotoxikologische Untersuchungen mit und ohne Aufkonzentrierung der Abwasserproben durch. Die standardisierten Testverfahren (Reproduktionstests mit Kleinkrebsen, Wachstumshemmtests mit Grünalgen und der kleinen Wasserlinse sowie akut toxische Tests mit Fischembryonen) zeigten bei unaufkonzentrierten Abwasserproben keine erhöhte Toxizität durch die Ozonung. Darüber hinaus wurden Testverfahren mit Forschungscharakter für Abwasserproben ohne Aufkonzentrierung eingesetzt. Die Ergebnisse wiesen sogar auf einen positiven Einfluss der Ozonung auf die Frassaktivität von Bachflohkrebsen sowie eine Reduktion der östrogenen Effekte hin. Hemmende Effekte wurden allerdings in Reproduktionstests mit Glanzwürmern und Toxizitätstests mit jungen Fischen beobachtet, die durch einen nachgeschalteten Sandfilter wieder verringert werden konnten. Die Autoren vermuteten die Entstehung labiler Transformationsprodukte in der Ozonung und wiesen auf die Notwendigkeit einer nachgeschalteten Stufe wie der Sandfiltration hin.

Eine erhöhte Toxizität durch die Ozonung Stalter et al. (2010a, 2010b) und Schmidt et al. (2013). Stalter et al. (2010a, 2010b) entdeckten eine erhöhte unspezifische Toxizität gegenüber aquatischen Organismen (*Lumbriculus variegatus* test) und eine signifikante Steigerung der Gentoxizität (comet assay) nach einer Ozonbehandlung (0,7 mg O₃/ mg DOC). Beide Effekte konnten nach der Sandfiltration wieder neutralisiert werden. Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“ beschäftigten sich Schmidt et al. (2013) mit der gleichen Fragestellung. Durch die Ozonung war keine erhöhte Gentoxizität zu erkennen. In den Wachstumshemmtests wurde allerdings eine stärkere Wachstumshemmung bei Grünalgen nach der Ozonung festgestellt. Bei einer höheren Ozondosis (0,5 auf 0,7 mg O₃/ mg DOC) nahm der Effekt zu. Die Toxizität konnte nach einem Schönungsteich zum Teil wieder verringert werden. Weiterhin wurde eine zunehmende unspezifische Toxizität durch die Ozonung gemessen (*Lumbriculus variegatus* test), die durch die Nachbehandlung ebenfalls wieder reduziert werden konnte. Deutlich reduziert wurde die östrogene Aktivität, was in anderen Arbeiten bestätigt wurde.

2.3.6.3 Membranfiltration

Die Membranfiltration wird in der kommunalen Abwasserbehandlung üblicherweise in Form eines Membranbioreaktors (MBR) eingesetzt. Auf der Suche nach passenden Verfahren/Verfahrenskombinationen zur Behandlung von Arzneimitteln im Abwasser wurde das MBR-Verfahren ebenfalls intensiv untersucht. Der Vorteil des MBRs im Vergleich zum normalen Belebtschlammverfahren liegt einerseits darin, dass das Schlammalter im MBR deutlich höher eingestellt werden kann und dadurch insgesamt eine bessere biologische Reinigungsleistung zu erwarten ist. Andererseits führt die

Barrierewirkung der Membranen zu einer wesentlich besseren Feststofftrennung. Insgesamt ergaben die Untersuchungen allerdings, dass die Reinigungsleistung des MBRs für eine gezielte Entfernung von Arzneimitteln nicht ausreichend ist.

Systematische Untersuchungen zur Effizienz des MBRs für die Elimination von Arzneimitteln führten unter anderen Clara et al. (2005), Joss et al. (2005), Reif et al. (2008), Radjenovic et al. (2007, 2009) und Kimura et al. (2007) durch. In Tabelle 2-14 werden die Eliminationsgrade bzw. Ablaufkonzentrationen der Membranfiltration aus diesen Untersuchungen zusammengestellt.

Tabelle 2-14: Eliminationsgrade bzw. Ablaufkonzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe bei der Membranfiltration (MBR) ausgewählter Untersuchungen

	Radjenovic et al., 2009	Reif et al., 2008	Clara et al., 2005	Joss et al., 2005	Kimura et al., 2007	
	Eliminations-grad, Mikro-membran	Eliminations-grad, Ultra-membran, Schlamm-alter 72d	Eliminations-grad, Ultra-membran, Schlamm-alter 55d	Eliminations-grad, Ultra-membran, Schlamm-alter 75d	Zulauf MBR	Ablauf MBR, Mikro-membran, Schlamm-alter 65d
	[%]	[%]	[%]	[%]	[ng/L]	[ng/L]
Antiphloigistika						
Ibuprofen	99,2 ± 1,8	98	97	> 95	1.966 ± 662	35 ± 32
Naproxen	90,7 ± 3,2	84		> 75	276 ± 115	< 10
Ketoprofen	43,9 ± 27,7				979 ± 237	< 20
Diclofenac	65,8 ± 13,1	n.e.	32	< 20	251 ± 100	46 ± 17
Mefenaminsäure	40,5 ± 23,7				221 ± 62	15 ± 6
Propyphenazon	64,5 ± 16,0					
Paracetamol	99,8 ± 0,2					
Indometacin	41,4 ± 20,6					
Antihistaminika						
Ranitidin	44,2 ± 29,6					
Loratadin	n.e. ¹⁾					
Famotidin	64,6 ± 24,5					
Antiepileptika						
Carbamazepin	n.e.	9	n.e.	n.e.		
Antidepressiva						
Fluoxetin	98,0 ± 1,9					
Antibiotika						
Roxithromycin		77	74	55		
Erythromycin	43,0 ± 51,5	91				
Sulfamethoxazol	80,8 ± 12,2	52		70		
Ofloxacin	95,2 ± 2,8					
Trimethoprim	66,7 ± 20,6	36				

β-Blocker						
Atenolol	76,7 ± 12,6					
Sotalol	53,1 ± 24,1					
Metoprolol	44,2 ± 29,6					
Proprenolol	77,6 ± 12,2					
Antidiabetika						
Glibenclamid	95,6 ± 4,4					
Lipidsenker						
Gemfibrozil	42,2 ± 36,7					
Bezafibrat	90,3 ± 10,1		77			
Pravastatin	86,1 ± 9,1					
Clofibrinsäure					28 ± 8	5 ± 4
Thiaziddiuretika						
Hydrochlorothiazid	n.e.					
Röntgen -kontrastmittel						
Iopromid				> 75		
¹⁾ keine Elimination						

Unter den Antiphlogistika wurden sehr hohe Entfernungsgrade bei Ibuprofen, Naproxen und Paracetamol beobachtet. Bei Ibuprofen konnte allerdings auch mit dem konventionellen Belebtschlammverfahren eine vergleichbare Reinigungsleistung erzielt werden. Bezüglich Diclofenac wurden in verschiedenen Arbeiten unterschiedliche Eliminationsgrade dokumentiert. Während Reif et al. (2008), Clara et al. (2005) und Joss et al. (2005) nur eine niedrige bis gar keine Elimination erreichten, konnten Radjenovic et al. (2009) und Kimura et al. (2007) mäßige Eliminationsgrade nachweisen.

Für das Antiepileptikum Carbamazepin wurde eindeutig in allen Arbeiten nahezu keine Entfernung im MBR erreicht.

Aus der Gruppe der Antibiotika wurden bei allen fünf aufgelisteten Wirkstoffen mäßige bis gute Entfernungsgrade beobachtet.

Die Reinigungsleistung des MBRs wurde in mehreren Arbeiten mit der des konventionellen Belebtschlammverfahrens verglichen. Auch diesbezüglich wurden keine einstimmigen Ergebnisse erreicht. Radjenovic et al. (2009) und Kimura et al. (2007) erzielten insgesamt eine bessere Effizienz beim MBR als beim konventionellen Belebtschlammverfahren. Dagegen konnten Joss et al. (2005) und Clara et al. (2005) zwischen den beiden Verfahren keine Leistungsunterschiede beobachten. Diese unterschiedlichen Ergebnisse könnten mit den in den jeweiligen Untersuchungen eingestellten Schlammaltern zusammenhängen. Das Schlammalter bei Radjenovic et al. (2009) war 3 Tage (Belebtschlammverfahren) und unendlich (MBR, kein Schlammabzug). Der immense Unterschied könnte der Grund sein, dass im MBR eine deutlich bessere Reinigungsleistung zu beobachten war. Anderes als in den Untersuchungen von Radjenovic et al. (2009) wurde in den Untersuchungen von Clara

et al. (2005) im Belebtschlammverfahren teilweise sogar ein höheres Schlammalter als im MBR eingestellt. Hieraus lässt sich eventuell erklären, dass in dieser Arbeit kein Effizienzunterschied der beiden Systeme zu erkennen war.

Radjenovic et al. (2009) untersuchten den Einfluss der Membranporengröße. Die Mikromembran zeigte eine geringfügig bessere Leistung als die Ultramembran. Auch die Membransorte schien keinen wesentlichen Einfluss zu haben.

McArdell et al. (2010) und Beier (2010) untersuchten vor allem die Behandlung von Krankenhausabwasser durch MBR-Anlagen. In der Untersuchung von McArdell et al. (2010) betrug die Elimination im MBR lediglich bis zu 20% und war mit dem konventionellen Belebtschlammverfahren vergleichbar. Beier (2010) erzielte dagegen bessere Ergebnisse, die den in den oben genannten Arbeiten ermittelten Werten für kommunale Abwässer überwiegend entsprachen. Auch hier ist der Unterschied in der Reinigungseffizienz vermutlich auf die deutlich unterschiedlichen Konzentrationen der Zielstoffe in den beiden Untersuchungen zurückzuführen (siehe die entsprechenden Absätze zu den unterschiedlichen Reinigungsleistungen des Adsorptionsverfahrens mit PAK zur Behandlung von Krankenhausabwasser von McArdell et al. (2010) und Beier (2010) im Abschnitt 2.3.6.1)

2.3.6.4 Biofiltration

Bisher liegen nur wenige Arbeiten vor, die die Entfernung von Arzneimitteln durch Biofiltration untersuchten. Dazu zählen die Untersuchungen von Reungoat et al. (2011) mit Aktivkohle und Sandfiltern, die Dissertation von Meda (2012) mit Aktivkohle und Blähtonfiltern, die Untersuchungen von Weemaes et al. (2011) mit Aktivkohlefilter und die Arbeit von Lee et al. (2011) mit Anthrazit als Filtermaterial.

In den Laborversuchen von Reungoat et al. (2011) wurden insgesamt zwei Sand- und Aktivkohlefilter jeweils mit und ohne Vorozonung parallel betrieben. Zwei Aktivkohlefilter (als BAC 1 und O3 + BAC 2 in Abbildung 2-15 gekennzeichnet) und ein Sandfilter (als Sand 1 in Abbildung 2-15 gekennzeichnet) wurden bereits zwei Jahre vor den Versuchen in Betrieb genommen und mit dem Ablauf einer Wasserwiederverwertungsanlage beschickt. Die Autoren gaben an, dass bereits in einer vorangegangenen Arbeit biologische Aktivitäten in den Filtern festgestellt wurden und dass sich die Entfernung von organischen Substanzen in einer stabilen Phase befand. Die Kontaktzeiten wurden in jeder Versuchskampagne verändert. Sie variierten zwischen 30 und 120 min. Bei vorozonierter Fahrweise lag die Ozondosis bei 5 mg/L. Beschickt wurden die Filter mit dem Ablauf einer Kläranlage. Während vier Versuchskampagnen innerhalb von zwei Jahren wurde keine Rückspülung durchgeführt.

21 Arzneimittel wurden gemessen. Durch die Aktivkohlefilter (mit und ohne Vorozonung) wurden außer Gabapentin und Koffein alle anderen Zielstoffe bis unter die jeweilige Bestimmungsgrenze reduziert. Die Entfernungsraten lagen entsprechend bei über 90%. Durch den Sandfilter wurden deutlich niedrigere Entfernungsraten erreicht. 12 Zielstoffe wurden lediglich zu < 20% entfernt. Acht Zielstoffe wurden zwischen 23 und 54% und somit nur mäßig entfernt. Die gemessenen Arzneimittel

sowie die Entfernungsraten der einzelnen Stoffe in der ersten Versuchskampagne sind in Abbildung 2-15 zusammengefasst. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch in den drei darauffolgenden Kampagnen erreicht werden. Bei der Variation der Kontaktzeit zeigte sich die Tendenz, dass bei längerer Kontaktzeit weniger Zielstoffe im Ablauf der Filter gemessen wurden.

Insgesamt waren die Autoren davon überzeugt, dass sich die Filter bereits in einer biologisch stabilen Phase befanden. Dies bewies vor allem die relativ konstante Entfernungsrate von DOC über eine lange Zeit. Bezüglich Arzneimitteln konnte hieraus jedoch nicht mit Sicherheit geschlossen werden, dass deren Entfernung komplett auf den biologischen Abbau zurückzuführen war. Die Autoren wiesen dabei auf die Untersuchung von Wang et al. (2007) hin, in der beobachtet wurde, dass Spurenstoffe immer noch adsorbiert werden konnten, nachdem der Filterdurchbruch für DOC-Adsorption eingetreten ist.

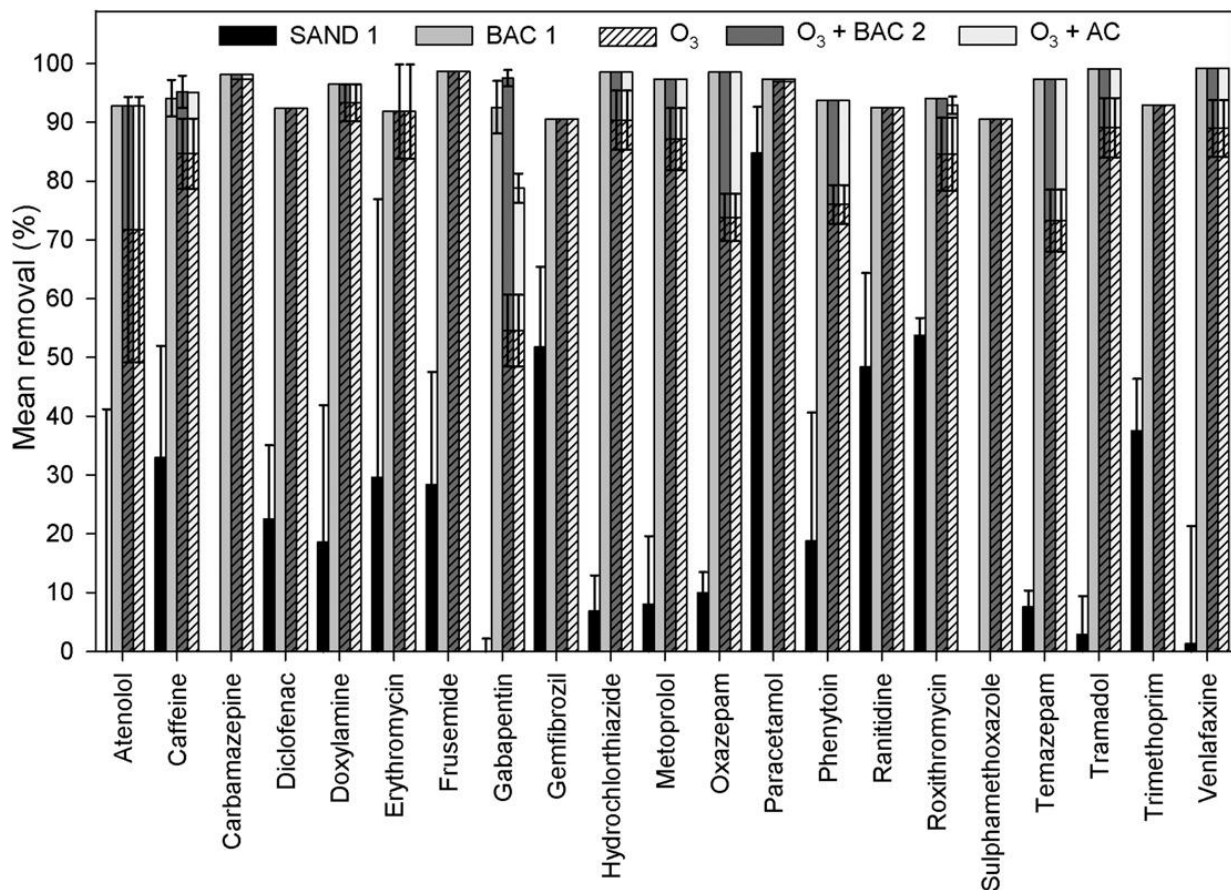


Abbildung 2-15: Mittlere Entfernungsraten der gemessenen Arzneimittel in der ersten Versuchskampagne in der Untersuchung von Reungoat et al. (2011), Sand 1 – Sandfilter ohne Vorozonung, BAC 1 – Aktivkohlefilter ohne Vorozonung, O₃ – Ozonung, O₃ + BAC 2 – Aktivkohlefilter mit Vorozonung, O₃ + AC – großtechnischer Aktivkohlefilter mit Vorozonung

Weemaes et al. (2011) untersuchten die Verfahrenskombination von Filter und Ultrafiltration. Zwei Anlagen im Labormaßstab mit Aktivkohle- und Sandfilter und eine

Anlage im Pilotmaßstab mit Aktivkohlefilter wurden in den Versuchen betrieben. Die Filter im Labormaßstab wurden erst zu Beginn der Versuche eingesetzt, während die Pilotanlage bereits in einem vorangegangenen Versuch für 9 Monate verwendet wurde und bereits einen DOC-Durchbruch zeigte. Beschickt wurden die Filter mit dem Ablauf der Kläranlage Aartselaar (Belgien). Die Kontaktzeit lag jeweils bei 26 min in den Laborfiltern sowie 13 min in der Pilotanlage. Die Pilotanlage wurde in zwei Stunden-Intervallen rückgespült. Die Untersuchung dauerte insgesamt ein Jahr.

Die DOC-Entfernungsraten durch die Pilotanlage und den Sandfilter waren mit ca. 20% relativ niedrig. Der Laboraktivkohlefilter zeigte am Anfang eine hohe DOC-Entfernungsraten, die allerdings mit fortschreitender Versuchszeit zurückging. Nach vier Monaten konnte der DOC-Durchbruch beobachtet werden.

Insgesamt wurden in der Untersuchung 12 Arzneimittel und vier Röntgenkontrastmittel gemessen (Abbildung 2-16). Der Laboraktivkohlefilter erzielte hohe Entfernungsraten bei nahezu allen Zielstoffen, wobei die Adsorption wahrscheinlich eine wesentliche Rolle spielte. Allerdings waren die Entfernungsraten zumindest bei den Zielstoffen Sulfamethoxazol und Clarythromycin auch nach dem Filterdurchbruch nicht niedriger geworden. Der Sandfilter und die Pilotanlage erreichten nur moderate bis niedrige Entfernungsraten. Die Autoren führten die relativ niedrige Effizienz der Pilotanlage (bei den meisten Zielstoffen sogar niedriger als die Effizienz des Sandfilters) auf die niedrige Temperatur der draußen stehenden Anlage, die häufige Rückspülung und die sehr kurze Kontaktzeit zurück. Die Autoren vermuteten, dass ein Teil der Zielstoffentfernung dem biologischen Abbau zuzurechnen war. Die Laufzeit war allerdings noch nicht lang genug (18.000-faches Austauschvolumen), um von einer verlängerten Filterlaufzeit infolge biologischer Aktivitäten zu reden.

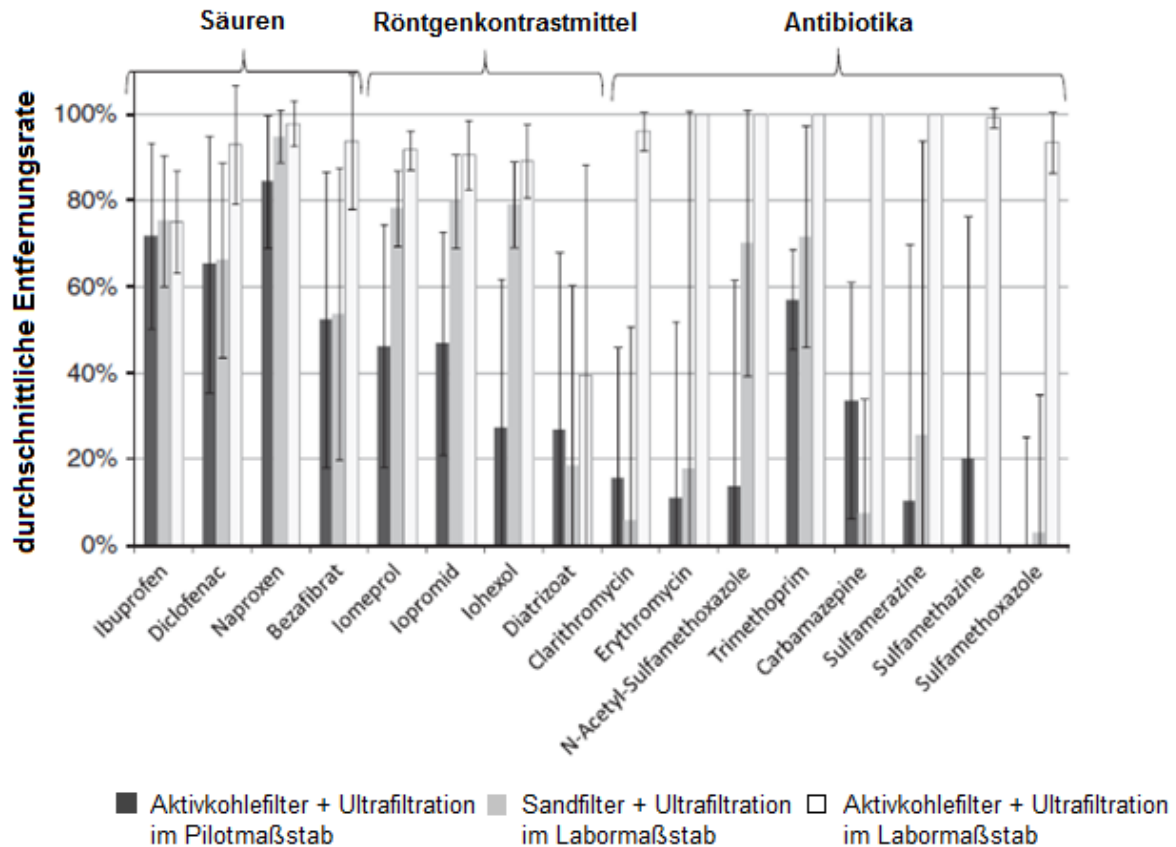


Abbildung 2-16: Mittlere Entfernraten der gemessenen Arzneimittel und Röntgenkontrastmittel in der Untersuchung von Weemaes et al. (2011)

Meda (2012) untersuchte in einem Teil seiner Dissertation die Entfernung von sechs Zielstoffen Amidotrioesäure, Iopromid, Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Carbamazepin und Diclofenac durch Aktivkohle- oder Blähtonfilter. Die Filter wurden zu Beginn der Versuche neu eingesetzt und mit dem Ablauf der Kläranlage Darmstadt beschickt. Während der Versuchszeit von zwei Jahren wurde jeder Filter mit einem akkumulierenden Austauschvolumen des 20.800-fachen beschickt. Die Kontaktzeit wurde zwischen 27 und 85 min variiert. Das Rückspülintervall lag in den ersten neun Monaten bei 2-3 Tagen und danach bei mindestens 14 Tagen.

Die Aktivkohlefilter wiesen wesentlich höhere Reinigungsleistungen auf als die Blähtonfilter (Abbildung 2-17). Insbesondere Bezafibrat, Carbamazepin und Diclofenac wurden zu einem hohen Prozentsatz entfernt. Iopromid und Sulfamethoxazol wurden moderat reduziert. Amidotrioesäure (auch Diatrizoat genannt) wurde nur geringfügig entfernt, was auch in den Untersuchungen von Weemaes et al. (2011) beobachtet wurde. Der Blähtonfilter erzielte für Iopromid und Bezafibrat eine moderate Entfernraten. Die anderen drei Zielstoffe wurden nur geringfügig oder nicht entfernt. Die Belüftung begünstigte insgesamt die Entfernraten. Mit fortschreitender Filterlaufzeit nahmen bei allen Zielstoffen die Entfernraten in den Aktivkohlefiltern zuerst ab, dann jedoch wieder zu. Dies konnte der Autor aber nicht eindeutig auf die Verringerung der Adsorptionskapazität

und anschließend die Intensivierung der biologischen Aktivitäten zurückführen, da gleichzeitig die Filterbeschickung zuerst erhöht und dann wieder verringert wurde.

Der Autor ging davon aus, dass der biologische Abbau in den Aktivkohlefiltern im gleichen Ausmaß stattfand wie in den Blähtonfiltern. Daher kam der Autor zur Schlussfolgerung, dass der biologische Abbau in Aktivkohlefiltern durchaus möglich war, für die Erreichung des Reinigungsziels jedoch keine entscheidende Rolle spielte. Diese Aussage lässt sich jedoch in Frage stellen, da das Ausmaß des biologischen Abbaus in den beiden Filtern mit unterschiedlichen Filtermaterialien nicht unbedingt gleichermaßen anzunehmen ist.

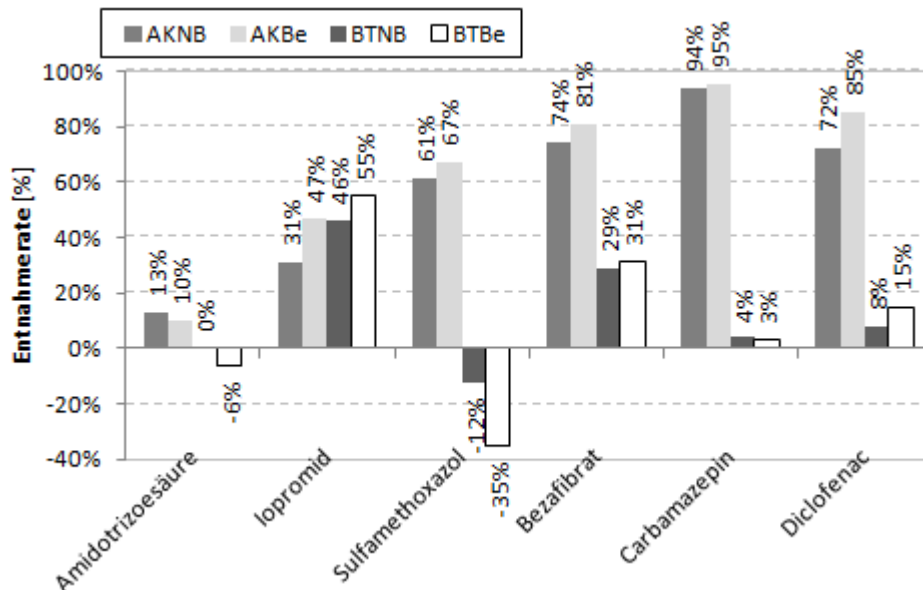


Abbildung 2-17: Entfernungsraten von Spurenstoffen in den Filtersäulen für die gesamte Versuchszeit in der Untersuchung von Meda (2012), AKNB – Aktivkohlefilter nicht belüftet, AKBe – Aktivkohlefilter belüftet, BTNB – Blähtonfilter nicht belüftet, BTBe – Blähtonfilter belüftet

Lee et al. (2011) untersuchten die Kombination von Ozonierung und Biofilter. Als Filtermaterial wurde Anthrazit verwendet, der vor Versuchsbeginn eine Woche in den Zulauf einer Kläranlage eingetaucht wurde, um Bakterien anzusiedeln. Die Kontaktzeit im Filter wurde auf 20 min eingestellt. Die Ozondosis lag bei 2 bis 8 mg/L. Es stellte sich heraus, dass sich die Ozonierung effektiv auf die Entfernung der Arzneimittel im Ablauf der Kläranlage auswirkte; der Biofilter brachte allerdings keine zusätzliche Reduzierung. Die Konzentrationen der Zielstoffe im Ablauf des Biofilters waren ähnlich zu den Konzentrationen im Ablauf der Ozonierung.

3 Methodik

3.1 Versuchsaufbau

Die Untersuchungen zur Entfernung von MC-LR und Arzneimittelrückständen wurden im Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISWW) an Filteranlagen im labortechnischen Maßstab durchgeführt. Die dabei eingesetzten Filteranlagen sind:

- 1-Liter Filteranlagen
Sie entsprechen drei Filtersystemen mit jeweils 1 L Filtrervolumen. Die in Kapiteln 4, 5 und 6 beschriebenen Untersuchungen zur Entfernung von MC-LR und Arzneimittelrückständen wurden an diesen Anlagen durchgeführt.
- 0,2-Liter Filteranlagen
Sie entsprechen zwei Filtersystemen mit jeweils 0,2 L Filtrervolumen. Die in Kapiteln 7 beschriebenen Untersuchungen bezüglich der Entfernungsmechanismen im Biofilter wurden an diesen Anlagen durchgeführt.

3.1.1 1-Liter Filteranlagen

Drei 1-Liter Filter (H = 12 cm, D = 10 cm) mit den Materialien Aktivkohle, Braunkohle und Basalt wurden parallel eingesetzt. Bei Bedarf wurde noch ein System als Referenz (ohne Filter oder mit frischer Aktivkohle) betrieben. Die Anlagen befanden sich in einem auf $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ temperierten Raum.

In Tabelle 3-1 sind die materialspezifischen Kenngrößen der eingesetzten Filtermaterialien aufgeführt.

Tabelle 3-1: Übersicht der spezifischen Kennwerte der Filtermaterialien

	Materialbezeichnung		
	Aktivkohle	Braunkohlenfeinkoks	Basaltsplitt
Körnung [mm]	1,7 – 3,3	1,25 – 5	2 – 5
Schüttdichte [g/l]	470 ± 30	450	ca. 1.600
Spez. Oberfläche [m^2/g]	ca. 950	300	k.A.
Gewicht [kg]	0,5	0,48	1,46

Abbildung 3-1 (rechts) zeigt das Verfahrensschema. Die Filteranlagen wurden je nach Bedarf im Batch- oder Durchlaufmodus betrieben. Das Wasser wurde in einem Vorlagebehälter mit einem Fassungsvermögen von 7,5 L gespeichert und durch einen Magnetrührer ständig gerührt. Bei Bedarf wurde dieser Vorlagebehälter belüftet, um aerobe Verhältnisse zu gewährleisten. Im Batchmodus fließt das Wasser durch den Filter und wird dann zurück in den Vorlagebehälter geleitet. Im Durchlaufmodus

verlässt das Wasser das System nach dem Filter. Abbildung 3-1 (links) zeigt die Versuchsanlage im Labor.

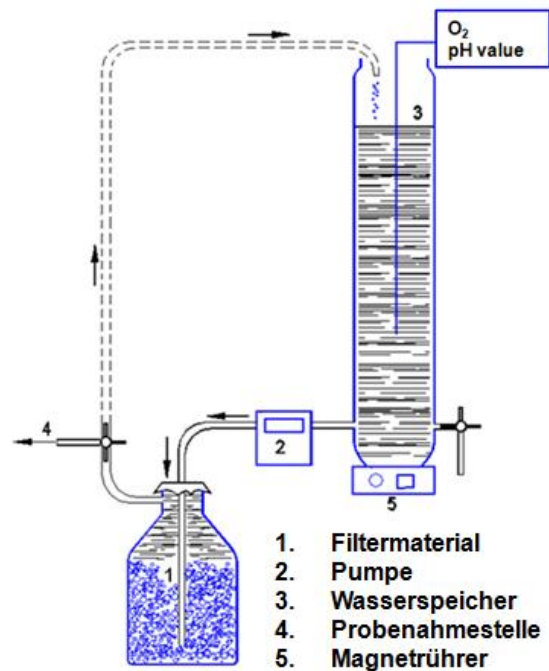


Abbildung 3-1: Verfahrensschema und Foto der labortechnischen Anlagen am ISWW

3.1.2 0,2-Liter Filteranlage

Zwei 0,2-Liter Filter ($H = 12,5 \text{ cm}$, $D = 4,5 \text{ cm}$) mit Aktivkohle wurden parallel eingesetzt. Hierfür wurde die gleiche Aktivkohlesorte wie in den 1-Liter Filteranlagen verwendet. Die Filteranlagen befanden sich in einem auf $20^\circ\text{C} \pm 2$ temperierten Raum.

Die Filteranlagen wurden im Batchmodus betrieben. Die Speicherung des Zulaufs erfolgte in einem 10-Liter Kanister. Bei Bedarf wurde der Kanister belüftet.

3.2 Versuchsmedium

Als Medium wurde Wasser folgender Quellen verwendet:

- Ablauf aus dem Klärwerk Steinhof (KWS)
- Flusswasser aus der Oker
- Artificial fresh water (AFW), ein destilliertes Wasser mit CaCl_2 [0,2 g/L], NaHCO_3 [0,103 g/L] und Meeressalz [0,1 g/L] (Quelle: IGB Berlin)

3.3 Analytik

Die Analyse von MC-LR wurde mit der HPLC-Methode im Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (IGB) in Berlin durchgeführt. Die Vorbereitung der Proben erfolgte nach dem Prinzip der Festphasenextraktion und wurde vor Ort im Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISWW) durchgeführt. Beide Methoden (Messung und Probeaufbereitung) wurden vom Institut IGB entwickelt. Das gesamte Vorgehen folgte den hier beschriebenen Schritten:

1. Wasserprobe nehmen und zur Schwebstoffreduktion mittels Whatman GF/C filtrieren.
2. Sep-Pack tC18 CKartusche mit 10 mL Methanol aktivieren und anschließend mit 10 mL Wasser das restliche Methanol abspülen.
3. Wasserprobe mittels Vakuum in Sep-Pack auftragen.
4. Das extrahierte MC-LR mit 10 mL Methanol von der Kartusche eluieren, Eluat in einem Becherglas auffangen.
5. Eluat bei 40°C auf einer Wärmeplatte bis zum Trocknen eindampfen.
6. Den Rückstand im Becherglas mit 1 mL Methanol lösen und in ein Total Recovery Vial einfüllen.
7. Analyse mittels HPLC mit der Messmethode von IGB Berlin (Nimptsch et al. 2008)

Die Analyse von Arzneimitteln inklusive der Probenaufbereitung wurde im Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie der TU Braunschweig durchgeführt. Die Analyse erfolgte nach der LC-MS/MS-Methode. Die Probenaufbereitung erfolgte nach dem Prinzip der Festphasenextraktion. Für konkrete Angaben zu den analytischen Methoden wird auf die Arbeit von Al Imroatul (2012) hingewiesen.

Folgende Parameter wurden direkt bei den Versuchsanlagen oder im Abwasserlabor des ISWW gemessen:

- Temperatur, O₂-Konzentration und pH-Wert
- Organische Belastung: CSB, CSB_f anhand Küvettentest von Dr. Lange

3.4 Chronologie Versuchsphasen

3.4.1 1-Liter Filteranlagen

Die frische Aktiv- bzw. Braunkohle wurde zu Beginn der Versuche für zwei Monate in das Ablaufgerinne des KWS eingetaucht, um die Adsorptionskapazitäten beider Materialien durch eine hohe Beschickung mit CSB-haltigem Abwasser möglichst zu erschöpfen. Diese Vorbehandlung sollte außerdem der Entwicklung der biologischen Aktivität auf den Filtermaterialien dienen. Basalt wurde nicht in den Ablauf des KWS eingetaucht, da das Material keine Adsorptionskapazität besitzt. Der Basaltfilter wurde

nur im Labor mit Ablauf KWS beschickt, um ebenfalls die biologische Aktivität zu entwickeln.

Im Hinblick auf Versuchsziel und -charakter konnten vier Versuchsphasen unterschieden werden, die in Tabelle 3-2 aufgelistet sind. In den versuchsfreien Zeiten wurden die Filter wöchentlich mit dem Ablauf vom KWS beschickt.

Tabelle 3-2: Chronologie der Versuchsphasen auf den 1-Liter Filteranlagen

Zeitraum	Vorbehandlung und Versuchsphasen
Jan. 07 – Mär. 07	Vorbehandlung: Überströmung von Aktivkohle und Braunkohle mit Ablauf KWS und Beschickung von Basalt im Labor
Mär. 07 – Jul. 07; Jul. 07 – Aug. 07; Okt. 07 – Nov. 07; Dez. 07	Versuche zur CSB-Entfernung und dem Beladungszustand der Filtermaterialien
Aug. 08 – Dez. 08; Jan. 09	Versuche mit MC-LR im Flusswasser
Sep. 09 – Feb. 10	Versuche mit MC-LR im destilliertem Wasser (AFW)
Jul. 11 – Aug. 11; Jan. 12 – Feb. 12	Versuche mit Arzneimitteln

3.4.2 0,2-Liter Filteranlagen

Die frische Aktivkohle für beide Filter wurde für zwei Monate im das Ablaufgerinne des KWS eingetaucht, um die Adsorptionskapazität zu erschöpfen und die biologische Aktivität zu entwickeln.

Die Versuchsphasen sind in Tabelle 3-3 aufgeführt. In der versuchsfreien Zeit wurden die Filter wöchentlich mit dem Ablauf des KWS beschickt.

Tabelle 3-3: Chronologie der Versuche auf den 0,2-Liter Filteranlagen

Zeitraum	Versuchsphasen
Aug. 12 – Okt. 12	Überströmung mit Ablauf KWS
Okt. 12 – Nov. 12	Adaptionsversuche
Mai. 13 – Jun. 13	Versuche zur Untersuchung der Filtermechanismen

4 Untersuchungen zum Beladungszustand der Filtermaterialien

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen wurde der Beladungszustand der Filtermaterialien in den drei 1-Liter Filteranlagen mit Aktivkohle, Braunkohle und Basalt untersucht. Wie bereits im Abschnitt 3.4.1 erläutert, wurden Aktivkohle und Braunkohle vorab im Ablauf vom KWS sowie Basalt im Laborbetrieb vorbehandelt. Aufgrund der hohen Beschickung im Ablaufgerinne des KWS ist davon auszugehen, dass Aktivkohle und Braunkohle bereits nach dieser Vorbehandlungsmaßnahme stark beladen waren. Ferner mussten alle drei Filtermaterialien nach der Vorbehandlung biologische Aktivität entwickelt haben (siehe Abschnitt 2.2.2.4). Die Untersuchungen erfolgten im Zeitraum von März 07 bis Dez. 07. In diesen Versuchen wurde die CSB-Entfernungsrate durch die Filter gemessen, um zu ermitteln, inwiefern die Adsorptionskapazitäten der Aktivkohle und Braunkohle erschöpft waren.

Die durchgeführten Versuche mit den entsprechenden betrieblichen Angaben werden in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Versuche wurden abwechselnd im Batch- und Durchlaufbetrieb durchgeführt. Im Batchbetrieb können die Reinigungsleistungen der Filter bezüglich der CSB-Entfernung bestimmt werden. Eine Aussage darüber, inwieweit die Adsorptionskapazitäten der Aktivkohle und Braunkohle erschöpft sind, lässt sich unter diesen Untersuchungsbedingungen allerdings schwer treffen. Daher wurden Versuche im Durchlaufbetrieb durchgeführt. Im Durchlaufbetrieb wurde eine Filterkontaktzeit von maximal 2 h gewählt, die für einen biologisch bedingten CSB-Abbau unzureichend ist. Sollte bei den Filtermaterialien Aktivkohle und Braunkohle noch Adsorptionskapazität vorhanden sein, würde auch innerhalb der kurzen Filterkontaktzeit im Durchlaufbetrieb CSB entfernt werden.

Tabelle 4-1: Durchgeführte Versuche zur Untersuchung des Beladungszustandes der Filtermaterialien (Mär. 07 – Dez. 07)

Versuche	Anzahl der Versuche	Betriebsweise	Medium	Beschickung	Bemerkung
Mär. 07 – Jul. 07	4	Batchbetrieb	KWS-Ablauf, Flusswasser	ca. 1 L/h	
Jul. 07 – Aug. 07	4	Durchlaufbetrieb	KWS-Ablauf, Flusswasser	ca. 1 L/h	frische Materialien als Referenz
Okt. 07 – Nov. 07	2	Batchbetrieb	KWS-Ablauf	ca. 1 L/h	
Dez. 07	4	Durchlaufbetrieb	KWS-Ablauf	0,5/1/1/2 L/h	frische Aktivkohle als Referenz

4.1 Batchversuche (Mär. 07 – Jul. 07)

Die Batchversuche im Zeitraum Mär. 07 – Jul. 07 sind in Abbildung 4-1 dargestellt. In den Aktivkohle- und Basaltfiltern ist eine CSB-Entfernung zu beobachten. In zwei der vier Versuche weist der Aktivkohlefilter eine bessere Reinigungsleistung als der Basaltfilter auf, während in den anderen zwei Versuchen die Leistung der beiden Filter nahezu gleich ist. Da der Basaltfilter keine Adsorptionskapazität besitzt, scheint es naheliegend zu vermuten, dass der Aktivkohlefilter bereits stark beladen ist und sich somit bezüglich der CSB-Entfernung dem Basaltfilter annähert. Die Kurvenverläufe des Braunkohlefilters lassen sich nur schwer erklären, denn in drei von vier Versuchen steigen die CSB-Konzentrationen mit der Zeit an. Eine Rücklösung aus der Filtersäule in dieser Filterphase wird vermutet. Aufgrund mangelnder Hinweise kann dies jedoch nicht abschließend belegt werden.

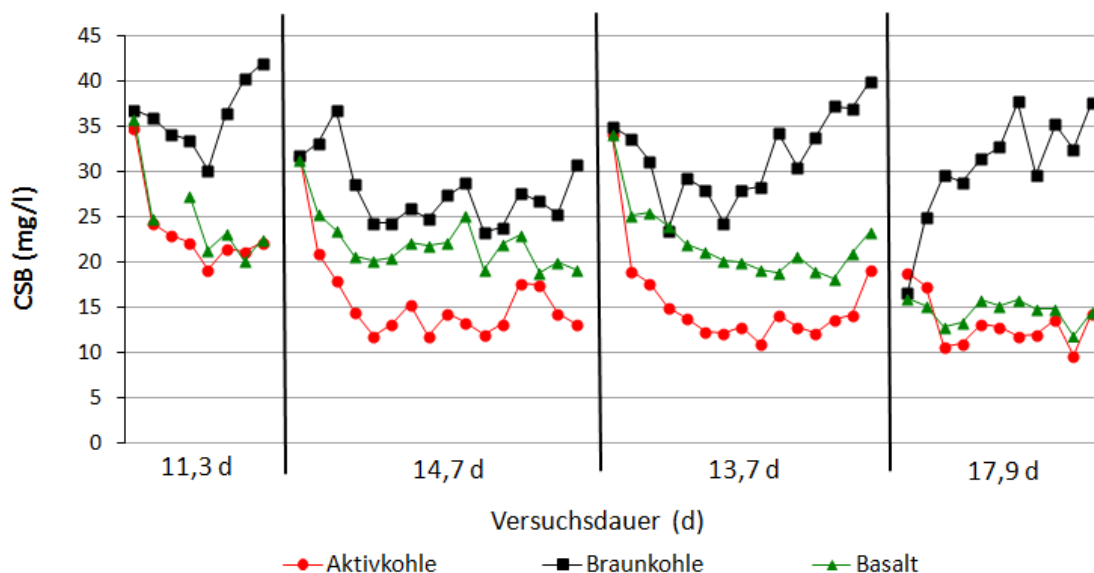


Abbildung 4-1: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Batchbetrieb (Mär. 07 – Jul. 07)

Die geringe spezifische CSB-Elimination von 0,06 bis 0,28 mg CSB / g Aktivkohle (Tabelle 4-2) weist ebenfalls darauf hin, dass die Aktivkohle stark beladen ist. Bei unbeladener granulierter Aktivkohle wird durchaus eine höhere Elimination erwartet. In den Adsorptionstests von Van der Aa et al. (2004) wurde z.B. bei ähnlichen CSB-Konzentrationen eine Beladung von ca. 400 mg DOC / g Aktivkohle ermittelt.

Tabelle 4-2: CSB-Elimination bezogen auf die Filtermenge; CSB-Eliminationsrate (Mär. 07 – Jul. 07)

	Aktivkohle	Braunkohle	Basalt
CSB-Elimination bezogen auf Filtermenge (mg CSB / g Material)	0,06 – 0,28	-0,34 – 0,18	0,01 – 0,09

CSB-Eliminationsrate (%)	30 – 63	-196 – 15	17 – 53
--------------------------	---------	-----------	---------

4.2 Durchlaufversuche (Jul. 07 – Aug. 07)

Im Zeitraum Jul. 07 – Aug. 07 (Abbildung 4-2) wurden vier Versuche im Durchlaufbetrieb durchgeführt, wobei der vierte Versuch nicht mit den adaptierten 1-L Filteranlagen, sondern mit neuen, unbeladenen Filtern durchgeführt wurde. Bei dieser Versuchsreihe wurden die Filter mit einer Beschickung von ca. 1 L/h betrieben. Wegen der beschränkten Größe der Vorlagebehälter konnten diese Durchlaufversuche allerdings nicht länger als 6 h durchgeführt werden. In dem vierten Versuch unbeladene Filter untersucht, um die CSB-Kurvenverläufe der seit Monaten adaptierten Filtermaterialien mit denen der frischen Materialien zu vergleichen.

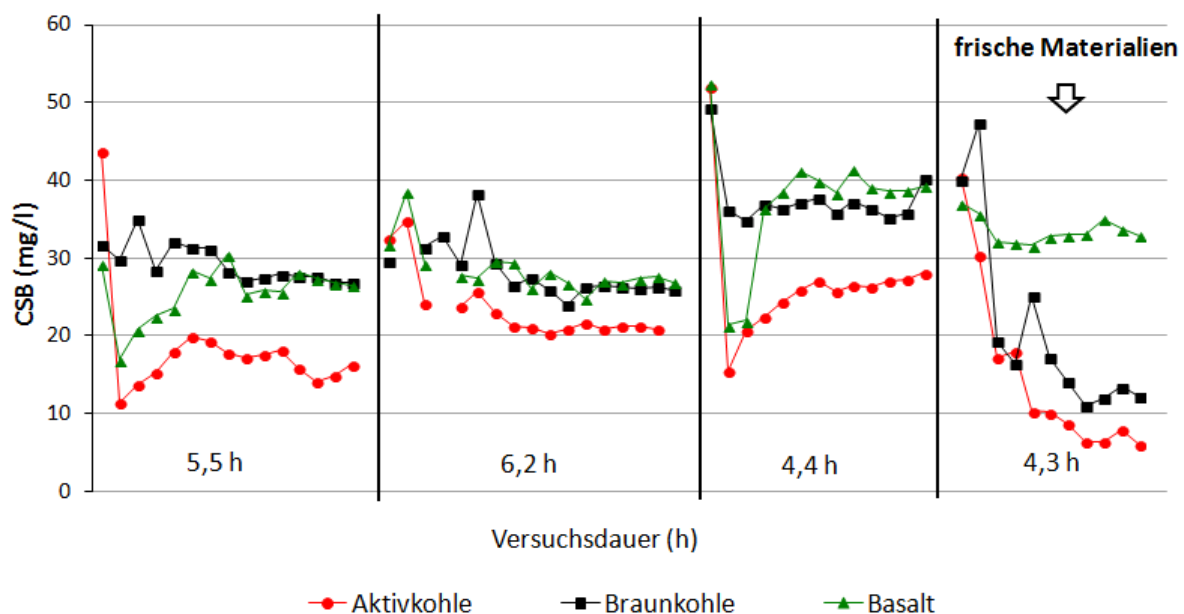


Abbildung 4-2: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Durchlaufbetrieb (Jul. 07 – Aug. 07)

Anhand der Kurvenverläufe wird ersichtlich, dass sich die Reinigungsleistungen von adaptierten Braunkohle- und Basaltfiltern annähern. Der Aktivkohlefilter zeigt eine höhere CSB-Entfernung. Wurde, wie im vierten Versuch frische Filtermaterialien eingesetzt, so wurde der CSB durch Aktivkohle und Braunkohle äußerst effektiv adsorptiv entfernt. Der frische Basalt verhält sich bezüglich der CSB-Entfernung vergleichbar wie der adaptierte Basaltfilter.

Um die CSB-Eliminationsgrade der jeweiligen Filter und Versuche besser miteinander vergleichen zu können, werden in Abbildung 4-3 die mittleren Quotienten aus CSB-Ablauf- und Zulaufkonzentration (C_e/C_0 -Werte) aufgetragen. Die CSB-Elimination für den adaptierten Braunkohlefilter sowie den Basaltfilter liegt in etwa der gleichen Größenordnung. Da Basalt keine Adsorptionskapazität besitzt, kann daraus geschlossen werden, dass die Adsorptionskapazität der Braunkohle aufgrund der zum

Basalt nahezu identischen CSB-Reinigungsleistung stark verbraucht ist. Auch der Vergleich der adaptierten Materialien mit denen der frischen Materialien führt zu dieser Schlussfolgerung, da der adaptierte Braunkohlefilter im Vergleich zum unbeladenen Braunkohlefilter deutlich höhere C_e/C_0 -Werte aufweist. Der adaptierte Aktivkohlefilter zeigt zwar im Vergleich zu den adaptierten Braunkohle- und Basaltfilter niedrigere C_e/C_0 -Werte, weist allerdings mit der Ausnahme des ersten Versuchs deutlich höhere C_e/C_0 -Werte gegenüber dem unbeladenen Aktivkohlefilter auf. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass sich der Beladungszustand des Aktivkohlefilters im Vergleich zum Zeitpunkt der letzten Versuchsreihe verstärkt hat. Das Verhalten des Aktivkohlefilters lässt sich daher nicht eindeutig erklären und muss in weiteren Versuchen untersucht werden.

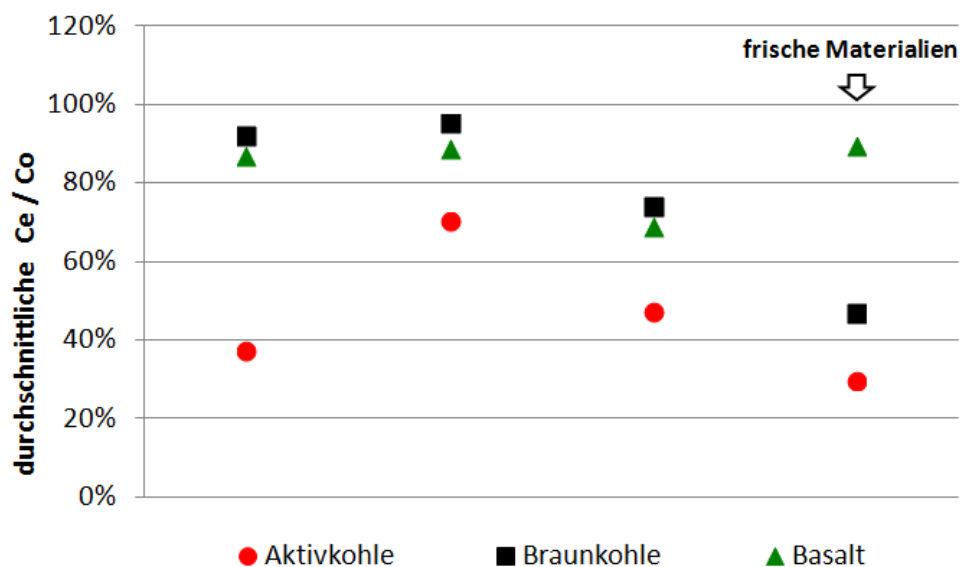


Abbildung 4-3: Mittlere Quotienten aus den CSB-Ablauf- und Zulaufkonzentrationen im Durchlaufbetrieb (Jul. 07 – Aug. 07)

4.3 Batchversuche (Okt. 07 – Nov. 07)

Im Zeitraum Okt. 07 – Nov. 07 sowie Dez. 07 wurden jeweils weitere Versuche im Batch- und Durchlaufbetrieb durchgeführt.

Die Ergebnisse der Batchversuchsreihe Okt. 07 – Nov. 07 sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Für die Braunkohle- und Basaltfilter liegen die CSB-Eliminationen nach dem 12-tägigen Versuch bei 42 bzw. 43% und nach dem 14-tägigen Versuch bei 53% bzw. 59%. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens des Braunkohlefilters zum Basaltfilter kann erneut bestätigt werden, dass die Adsorptionskapazität der Braunkohle überwiegend verbraucht ist. Deshalb wird die CSB-Elimination durch Braunkohle und durch Basalt in dieser Filterphase als biologischer Prozess betrachtet. Die CSB-Elimination betreffend, können mit den adaptierten Braunkohle- und Basaltfiltern im zwei-Wochen Betrieb ähnliche biologische Reinigungsleistungen erzielt werden.

Außerdem kann festgestellt werden, dass über 60% der gesamten CSB-Elimination der Versuchszeit bereits innerhalb der ersten drei Tage erreicht werden. Im Vergleich zu den Braunkohle- und Basaltfiltern weist der Aktivkohlefilter in dieser Versuchsreihe eine höhere CSB-Entfernungsrates von über 80% auf. Dies könnte daran liegen, dass der Aktivkohlefilter zu diesem Zeitpunkt des Filterlaufs im Vergleich zu den Braunkohle- und Basaltfiltern eine weiterentwickelte biologische Aktivität besaß.

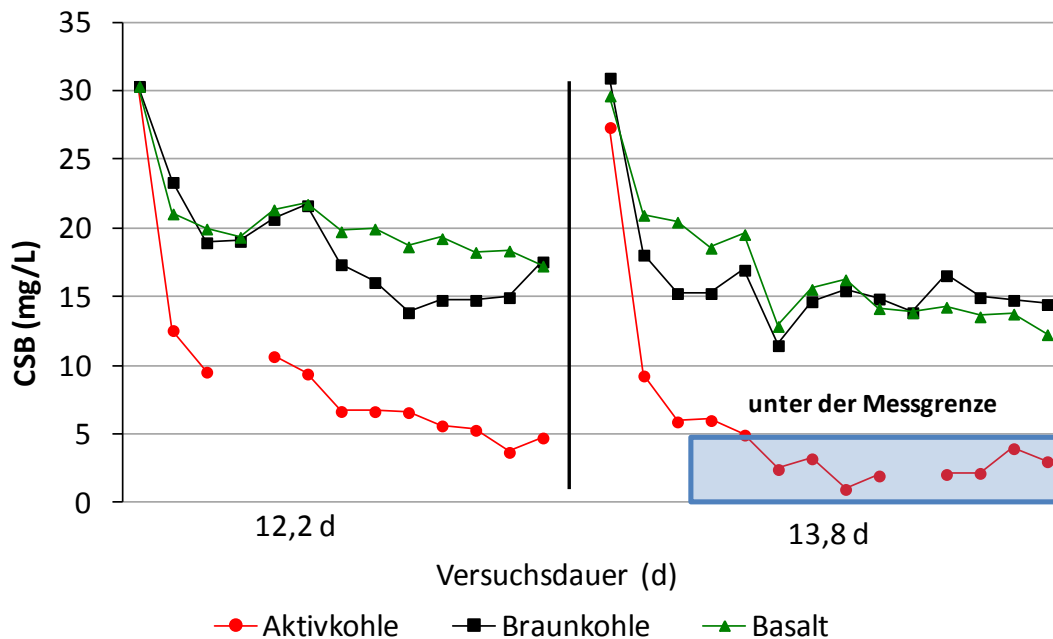


Abbildung 4-4: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Durchlaufbetrieb (Okt. 07 – Nov. 07)

4.4 Durchlaufversuche (Dez. 07)

Die Durchlaufversuche in Dez. 07 haben nachwievor das Ziel, den Beladungszustand der Filtermaterialien bis zu diesem Zeitpunkt zu überprüfen. Darüber hinaus soll ermittelt werden, inwieweit die Ablaufwerte des Filters im Durchlaufbetrieb von der Filterbeschickung abhängig sind. Die dabei gewählten Filterbeschickungen betragen jeweils 0,5 L/h, 1 L/h und 2 L/h. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wird unbeladene Aktivkohle als Referenz parallel zu den drei adaptierten Filtermaterialien eingesetzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 grafisch dargestellt.

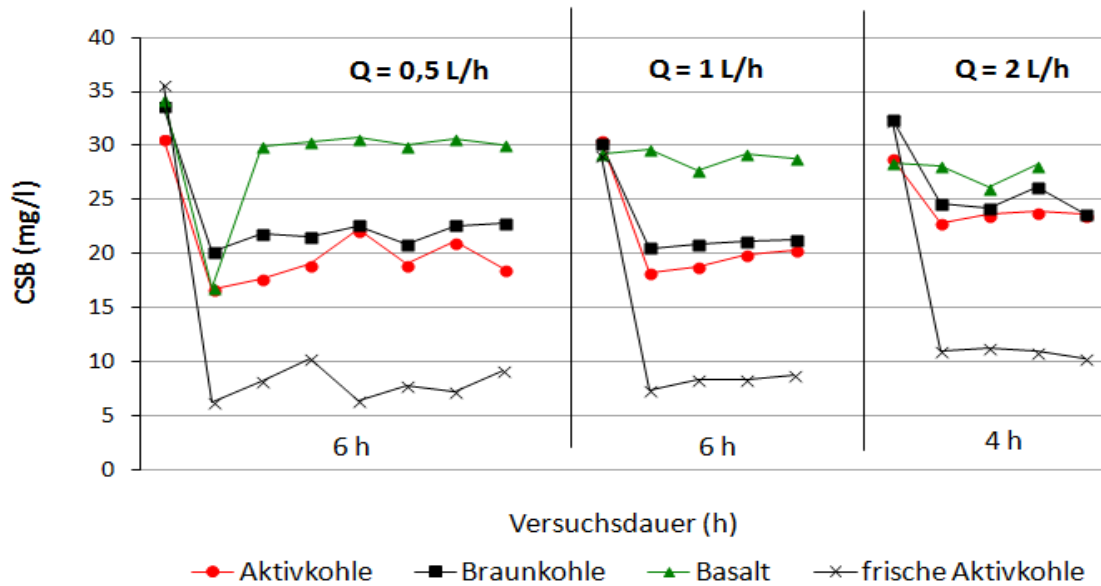


Abbildung 4-5: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Durchlaufbetrieb (Dez. 07)

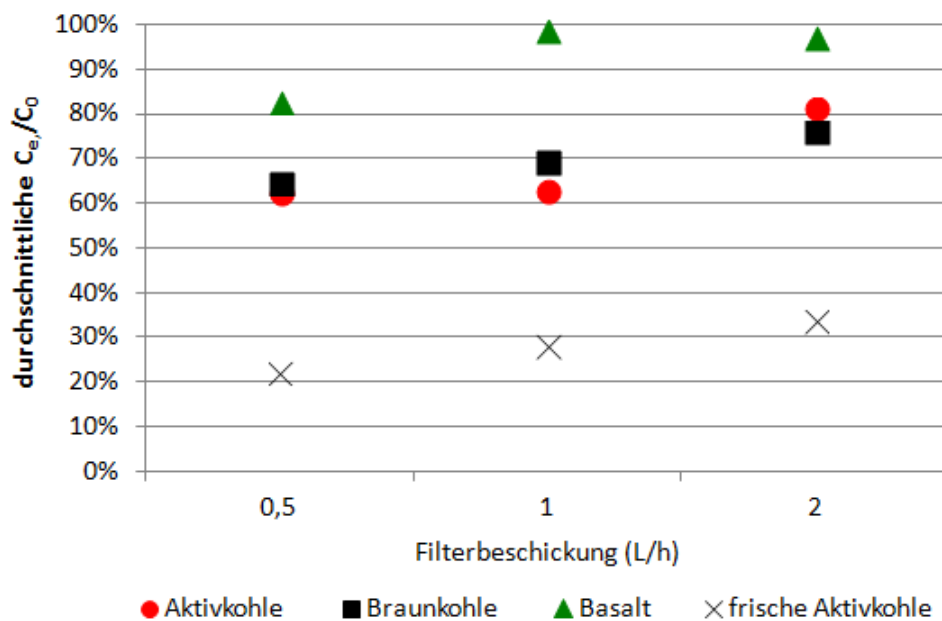


Abbildung 4-6 Mittlere Quotienten aus den CSB-Ablauf- und Zulaufkonzentrationen im Durchlaufbetrieb (Dez. 07)

Die Abbildung 4-5 verdeutlicht, dass die unbeladene Aktivkohle wesentlich mehr CSB im Durchlaufbetrieb entfernt als die adaptierten Materialien zu diesem Zeitpunkt der Filterlaufzeit. Unter den drei adaptierten Filtermaterialien ist die CSB-Elimination durch den adaptierten Basalt am niedrigsten, während die CSB-Eliminationen durch die adaptierte Braunkohle und Aktivkohle in dieser Versuchsphase ähnlich hoch sind. Da in den vorangegangenen Versuchen belegt werden konnte, dass die

Adsorptionskapazität von Braunkohle überwiegend verbraucht ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Aktivkohle ebenfalls vergleichbar stark beladen ist.

Um die CSB-Eliminationsgrade der jeweiligen Filter und Versuche miteinander besser zu vergleichen, werden in Abbildung 4-6 die mittleren Quotienten der CSB-Ablaufkonzentrationen zu Zulaufkonzentrationen mit drei unterschiedlichen Filterbeschickungen dargestellt. Die Kurven zeigen deutlich, dass der CSB-Eliminationsgrad bei allen vier Filtern mit steigender Filterbeschickung abnimmt. Die adaptierte Aktivkohle und Braunkohle zeigen zu dieser Laufzeit der Filter ein deutlich schwächeres Adsorptionsvermögen als die unbeladene Aktivkohle. Es handelt sich bei allen drei Filterbeschickungen um eine erhöhte Differenz der CSB-Elimination von etwa 40%. Insgesamt betrachtet ist davon auszugehen, dass ein großer Teil der Adsorptionskapazitäten der adaptierten Aktivkohle und Braunkohle nunmehr erschöpft ist.

5 Untersuchungen zur Entfernung von Microcystin-LR

Die Untersuchungen zur Entfernung von MC-LR wurden mit den drei 1-Liter Filteranlagen jeweils mit Aktivkohle, Braunkohle und Basalt durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten im Zeitraum von Aug. 08 bis Feb. 10. Wie in der Filterchronologie (Tabelle 3-2) aufgelistet wird, lassen sich zwei Versuchsphasen unterscheiden, die Versuchsreihe zur Entfernung von MC-LR im membranfiltrierten Flusswasser und im artificial fresh water (AFW).

Die Versuche zur Entfernung von MC-LR sollen grundsätzlich klären, ob Biofilter in der Lage sind, MC-LR zu entfernen und ob die eingesetzten drei Trägermaterialien unterschiedliche Entfernungsleistungen aufweisen. Darüber hinaus soll die Abhängigkeit der Entfernungsgeschwindigkeiten von der Microcystinkonzentration und der Filterkontaktzeit untersucht werden. Die durchgeführten Versuche mit den entsprechenden betrieblichen Angaben sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1: Durchgeführte Versuchsreihen zur Entfernung von MC-LR (Aug. 08 – Feb. 10)

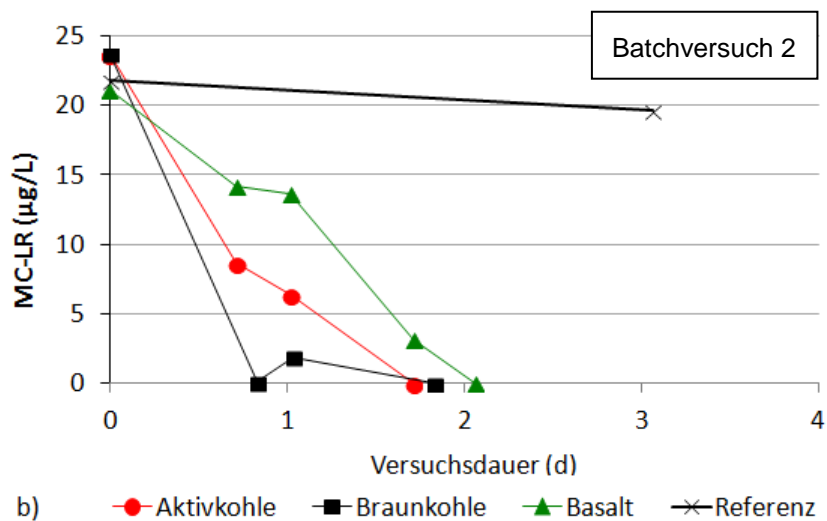
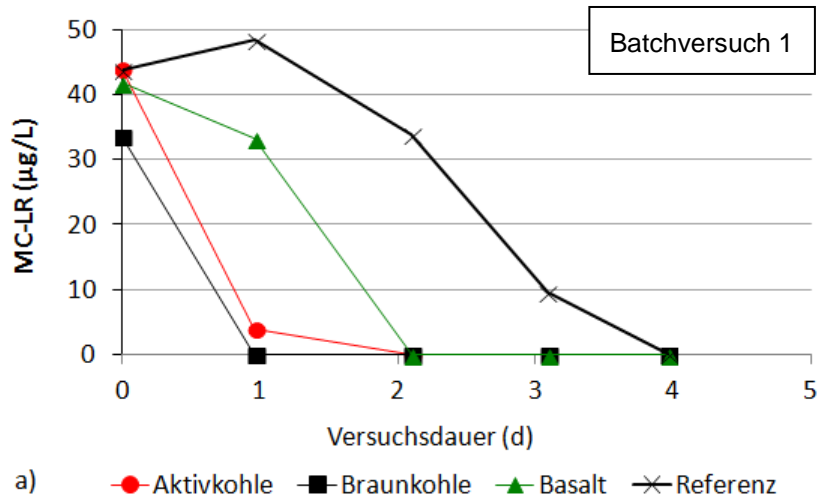
Versuche	Anzahl der Versuche	Betriebsweise	Medium	Beschickung	Bemerkung
Aug. 08 – Dez. 08	3	Batchbetrieb	Membranfiltriertes Flusswasser	ca. 1 L/h	Paralleles System ohne Filter dient als Referenz
Jan. 09	3	Durchlaufbetrieb	Membranfiltriertes Flusswasser	ca. 0,15/0,25 L/h	
Sep. 09 – Feb. 10	14	Durchlaufbetrieb	AFW	0,5-2 L/h	

5.1 Versuchsreihe zur Entfernung von Microcystin-LR im Flusswasser

Die Versuche zur Entfernung von MC-LR wurden zum Teil mit dem Medium Flusswasser durchgeführt. Flusswasser kommt als Oberflächenwasser bezüglich seiner Eigenschaften dem Seewasser relativ nahe. Das Microcystinproblem im Trinkwasserbereich in vielen Ländern ist meistens mit der Trinkwassergewinnung aus Seewasser verbunden. Insofern bietet sich Flusswasser (wegen der Praxisrelevanz) als ein geeignetes Medium an. Die Versuche werden sowohl im Batchbetrieb als auch im Durchlaufbetrieb durchgeführt. MC-LR wird dem Medium im Vorlagebehälter zugegeben.

Die Versuchsergebnisse im Batch- und Durchlaufbetrieb sind jeweils in Abbildung 5-1 (a, b, c) und Abbildung 5-2 (a, b) dargestellt. Die Wiederfindungsraten von MC-LR im letzten Batchversuch (Abbildung 5-1c) sind deutlich zu niedrig. Dies wurde dadurch

verursacht, dass die in der Analyse vorhandene MC-LR Menge nicht deutlich höher war als die Verunreinigungen im verwendeten Flusswasser, sodass sich die Peaks von MC-LR und den Verunreinigungen im Chromatogramm teilweise überlagerten. Die Ergebnisse dieses Versuchs werden trotz dieser Unsicherheit zur Auswertung hinzugezogen.



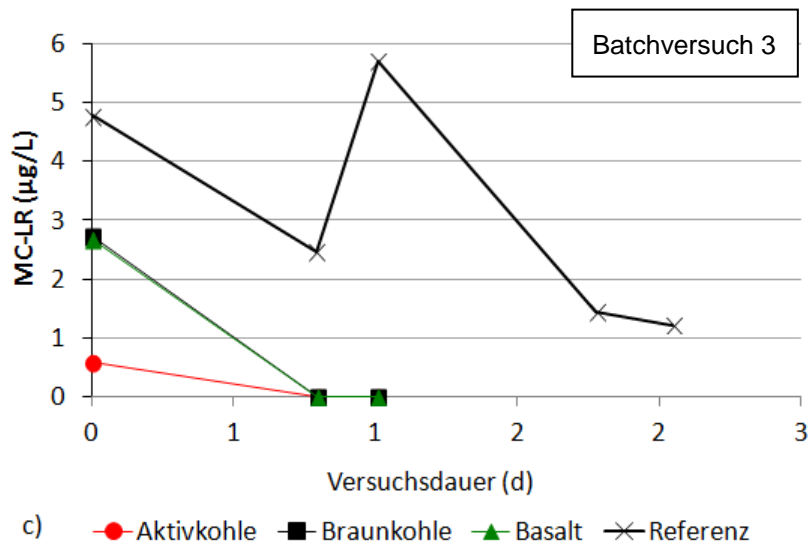
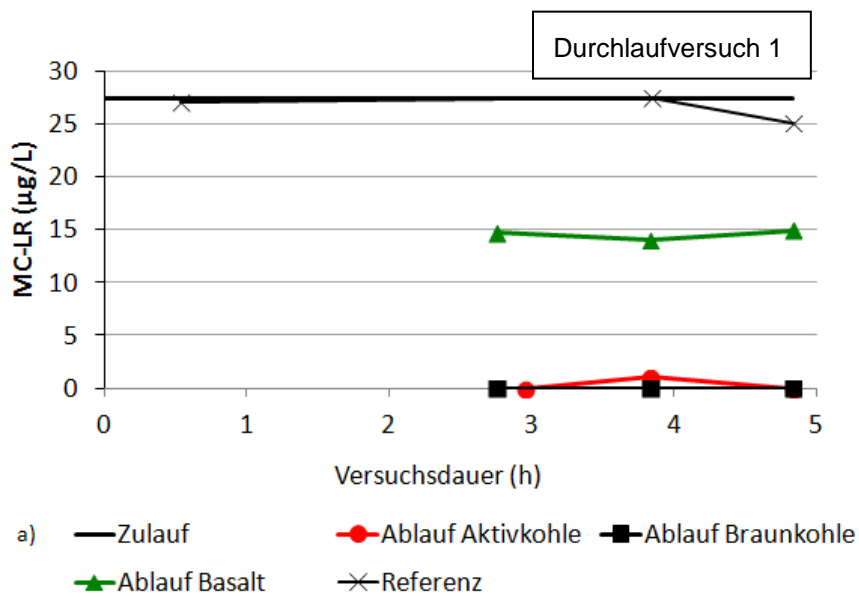


Abbildung 5-1: Entfernung von MC-LR in Flusswasser im Batchbetrieb (Aug. 08 – Dez. 08), a) 33,6-43,9 µg/L MC-LR; b) 21,1-23,7 µg/L MC-LR; c) 0,59-4,78 µg/L MC-LR



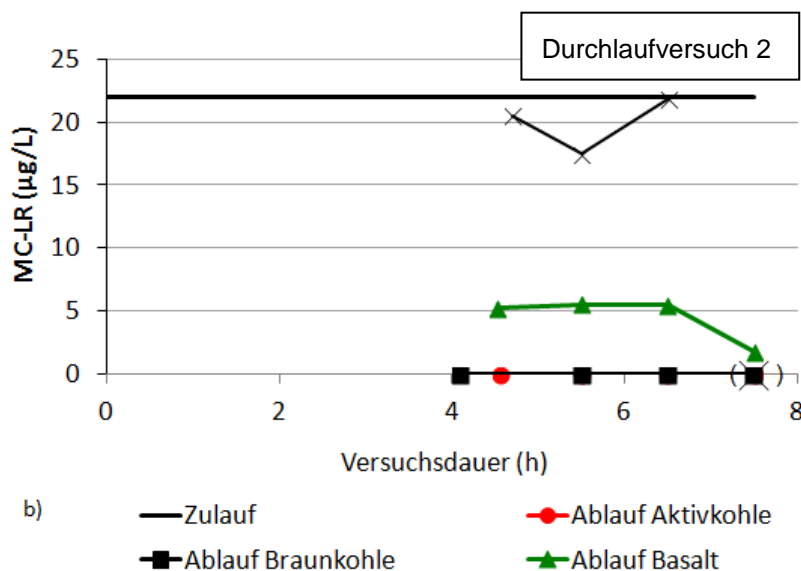


Abbildung 5-2: Entfernung von MC-LR in Flusswasser im Durchlaufbetrieb (Jan. 09) ,
 a) Filterbeschickung: 0,238 – 0,28 L/h, 27,43 µg/L MC-LR , b) Filterbeschickung:
 0,125 – 0,143 L/h, 21, 93 µg/L MC-LR

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Entfernung von MC-LR durch Biofilter nicht nur möglich ist, sondern auch zügig stattfindet. Die Kontaktzeiten in den Filtern (hydraulische Aufenthaltszeit im unausgefüllten Filterraum oder EBCT = empty bed contact time) sind in Tabelle 5-2 dargestellt. Für die Batchversuche werden die Kontaktzeiten aufgeführt, bei denen zum ersten Mal keine MC-LR mehr gemessen wurde. Für die Durchlaufversuche wird die Kontaktzeit durch die jeweils eingestellte Filterbeschickung bestimmt. In beiden Durchlaufversuchen wird im Basaltfilter innerhalb der Kontaktzeit keine vollständige MC-LR-Entfernung erreicht. Die Kontaktzeiten liegen je nach Anfangskonzentration des MC-LRs zwischen 2 und 8 h und somit im Bereich der hydraulischen Aufenthaltszeiten eines technischen Langsamfilters.

Tabelle 5-2: Kontaktzeiten im Filterbett (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)

Versuch		Anfangskonzentrationen von MC-LR im System (µg/L)	Kontaktzeit im Filterbett (h)		
			Aktivkohle	Braunkohle	Basalt
Batchversuche*	1	33,6 – 43,9	7,1	3,3	6,1
	2	21,1 – 23,7	5,8	6,2	5,9
	3	0,59 – 4,78	2,7	2,7	2,3
Durchlaufversuche	1	27,43	4,4	4,5	3,3*
	2	21,93	7,6	7,6	6,7*

* Kontaktzeit bis zur vollständigen Entfernung von MC-LR

** keine vollständige Entfernung von MC-LR

In beiden Versuchsreihen wird deutlich, dass die Aktivkohle und Braunkohlefilter bei der Entfernung von MC-LR höhere Leistungen aufweisen als der Basaltfilter. In den Batchversuchen lässt sich anhand der Abbildung 5-1 erkennen, dass die MC-LR-Konzentration durch den Aktivkohle- und Braunkohlefilter schneller abnimmt als durch den Basaltfilter. Ein quantitativer Vergleich ergibt sich allerdings erst aus den Ergebnissen der Durchlaufversuche. In beiden Durchlaufversuchen liegen die Entfernungsraten von MC-LR durch den Basaltfilter bei 47% und 75% im Vergleich zur vollständigen Entfernung durch den Aktivkohle- und Braunkohlefilter (Tabelle 5-3). Dieser Unterschied der Reinigungsleistungen kann mit mehreren Faktoren zusammenhängen. Zum einen bieten die porösen Strukturen von Aktivkohle und Braunkohle eine viel größere spezifische Oberfläche für die Ansiedlung von Mikroorganismen (siehe auch Abschnitt 2.1). Somit wären die Aktivkohle- und Braunkohlefilter die biologisch leistungstärkeren Filter. Zum anderen ist nicht auszuschließen, dass bei Aktivkohle- und Braunkohlefiltern die Adsorption weiterhin eine Rolle spielt. Die Versuche zum Beladungszustand (Abschnitt 4) der Filter zeigen zwar, dass die Adsorptionskapazität der Aktivkohle- und Braunkohlefilter bereits stark abgeschwächt ist. Ein abschließender Beweis, dass die Adsorptionskapazität der beiden Filter „vollständig“ erschöpft ist, liegt jedoch nicht vor. Eine „biologische Regeneration“ wird im Fall des Biofilters mit Adsorptivmaterial auch oft vermutet. Dies bedeutet, dass sich die Adsorptionskapazität regeneriert, in dem Biomasse die adsorbierten Substanzen biologisch umsetzt. Substrate werden somit zunächst physikalisch adsorbiert, bevor sie dann sukzessiv biologisch abgebaut werden. All diese Faktoren können dazu geführt haben, dass die Aktivkohle- und Braunkohlefilter eine höhere Reinigungsleistung aufweisen als der Basaltfilter. Die Entfernung von MC-LR im Aktivkohle- und Braunkohlefilter könnte ein Zusammenspiel von Adsorption und biologischem Abbau sein. Es lässt sich allerdings anhand dieser Versuchsergebnisse nicht eindeutig klären, ob und inwieweit beide Mechanismen Anteil an der Entfernung von MC-LR haben.

Tabelle 5-3: Durchschnittliche Entfernungsraten von MC-LR in Durchlaufversuchen (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)

Versuch	C ₀ (µg/L)	Durchschnittliche Entfernungsraten		
		Aktivkohle	Braunkohle	Basalt
Durchlaufversuch 1	27,43	99%	100%	47%
Durchlaufversuch 2	21,93	100%	100%	75%

In Tabelle 5-4 sind die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten von MC-LR über die gesamte Zeitdauer der jeweiligen Versuche dargestellt. Im Batchbetrieb weisen Versuche mit höheren Anfangskonzentrationen höhere Entfernungsgeschwindigkeiten auf. Dies deutet auf eine Substratabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit hin. Auch in späteren Versuchen konnte dieser Zusammenhang beobachtet werden.

Tabelle 5-4: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit von MC-LR (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)

Versuch		Anfangskonzentration von MC-LR im System (µg/L)	Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit (µg/L·h)		
			Aktivkohle	Braunkohle	Basalt
Batchversuche	1	33,6 – 43,9	6,17	10,22	6,84
	2	21,1 – 23,7	4,06	8,34	3,54
	3	0,59 – 4,78	1,57	7,09	9,7
Durchlaufversuche	1	27,43	6,13	6,15	3,95
	2	21,93	2,90	2,87	2,45

5.1.1 Microcystin-LR Elimination in Abhängigkeit von der Raumbelastung

Die Ablaufkonzentration von MC-LR wird offenbar sowohl von den Zulaufkonzentrationen, als auch von den Kontaktzeiten beeinflusst, sodass der Parameter Raumbelastung eingeführt wird. Dieser ergibt sich aus den beiden Größen und beinhaltet somit die Einflüsse beider Parameter. Die Raumbelastung bezeichnet die Belastung des Filters pro Raum- und Zeiteinheit und wird wie folgt ermittelt:

$$\text{Raumbelastung} = \frac{C_o \cdot Q}{V} = \frac{C_o}{\Delta t}$$

Gleichung 5-1

mit C_o Zulaufkonzentration [µg/L]
 Q Volumenbeschickung [L/h]
 V Filterraumvolumen [L]
 Δt Kontaktzeit (EBCT) [h]

In Abbildung 5-3 ist die Entfernungsrates von MC-LR in Abhängigkeit von der Raumbelastung dargestellt. Ein kausaler Zusammenhang zwischen der Raumbelastung und der Effizienz der Filter, die hier in Form von Entfernungsrates ausgedrückt wird, ist erkennbar. Insgesamt zeichnet sich die Tendenz ab, dass die Entfernungsrates bei steigender Raumbelastung zurückgeht. Dies nimmt allerdings bei den drei Filtern unterschiedliche Ausmaße an. Die Entfernungsrates von MC-LR im Braunkohlefilter betragen bis zu einer maximalen Raumbelastung von 10 µg/L·h nahezu unverändert 100%, während die Entfernungsrates von MC-LR im Aktivkohle- und Basaltfilter mit steigender Raumbelastung sinkt. Die Entfernungsrates des Aktivkohlefilters liegen jedoch bei maximaler Raumbelastung von 14 µg/L·h immer noch über 60%. Hingegen sinkt die Leistung des Basaltfilters wesentlich deutlicher mit

dem Anstieg der Raumbelastung. So liegen die Entfernungsraten unter 40% bei einer Raumbelastung größer 8 µg/L·h.

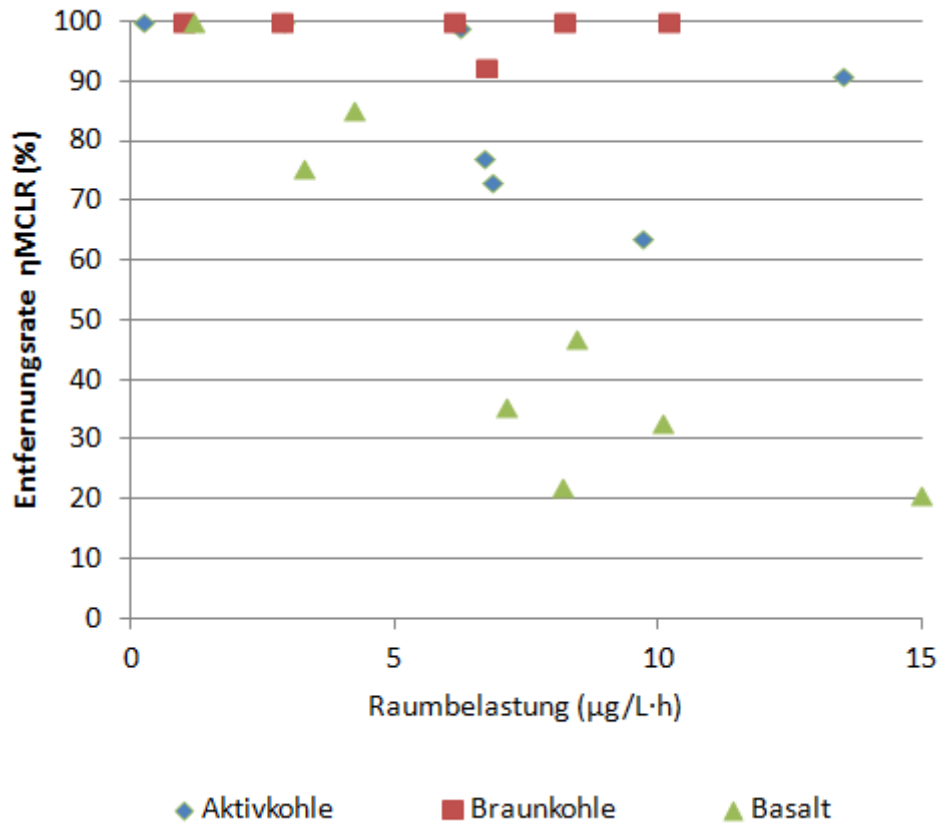


Abbildung 5-3: Entfernungsraten in Abhängigkeit der Raumbelastungen (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)

In Abbildung 5-4 werden die Raumumsatzleistungen der Filter gegenüber den Raumbelastungen dargestellt. Die Raumumsatzleistung bezeichnet die entfernte Menge an Zielsubstanzen pro Filterraum- und Zeiteinheit und bringt somit neben der Entfernungsraten die Effizienz eines Filters zum Ausdruck. Die Raumumsatzleistung wird wie folgt ermittelt:

$$\text{Raumumsatzleistung} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot Q}{V} = \frac{C_0 - C_e}{\Delta t}$$

Gleichung 5-2

mit

C_0	Zulaufkonzentration [µg/L]
C_e	Ablaufkonzentration [µg/L]
Q	Volumenbeschickung [L/h]
V	Filterraumvolumen [L]
Δt	Kontaktzeit (EBCT) [h]

An der Gleichung 5-2 ist zu erkennen, dass die Raumumsatzleistung der durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeit entspricht. Es wird von durchschnittlichen Werten ausgegangen, weil mutmaßlich die Entfernungsgeschwindigkeit bei abnehmender Konzentration von MC-LR entlang des Fließweges im Filter nicht konstant bleibt.

Die Abbildung 5-4 zeigt, dass die Raumumsatzleistungen in allen Filtern bei unterschiedlichen Raumbelastungen nicht konstant bleiben, sondern mit der Erhöhung der Raumbelastung ansteigen. Dies ist am deutlichsten im Braunkohle- und Aktivkohlefilter zu erkennen. Dies hängt selbstverständlich mit den hohen Entfernungsraten der beiden Filter zusammen. Anhand dieser Darstellung lässt sich ebenfalls erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten (alle Mechanismen eingeschlossen) der Aktivkohle- und Braunkohlefilter mit steigender MC-LR-konzentration zunehmen. Beim Basaltfilter scheint jedoch die maximale Reaktionsgeschwindigkeit von MC-LR bereits im Bereich der untersuchten Raumbelastungen erreicht zu sein. Ein Anstieg der Raumumsatzleistung mit steigender Raumbelastung ist nur bis zu einer Raumbelastung von $4 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ zu erkennen. Bei höheren Raumbelastungen bleiben die Raumumsatzleistungen relativ konstant bei ca. $3 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$.

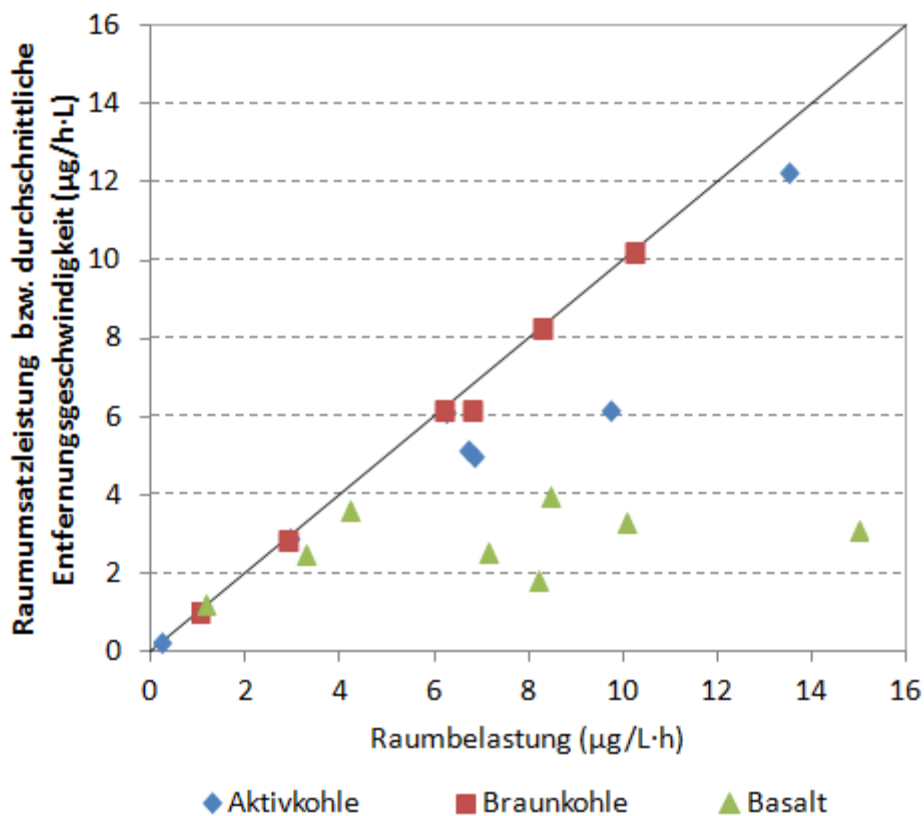


Abbildung 5-4: Raumumsatzleistungen in Abhängigkeit der Raumbelastungen (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)

5.2 Versuchsreihe zur Entfernung von Microcystin-LR in artificial fresh water

Die Versuche zur Entfernung von MC-LR durch Biofilter wurden zum Teil mit dem Medium AFW durchgeführt. Der Wechsel vom Medium Flusswasser zu künstlich hergestelltem Medium (AFW) wurde notwendig, da bei der MC-LR Analyse Störungen durch die komplette Matrix der im Flusswasser befindlichen Stoffe aufgetreten sind. Der Wechsel (vom Medium Flusswasser auf AFW) hat jedoch auch den Nachteil, dass die Einflüsse der natürlich im Gewässer vorkommenden, organischen Stoffe nicht mehr berücksichtigt werden können.

Alle Versuche mit AFW wurden im Durchlaufbetrieb durchgeführt. Die gewählten Kontaktzeiten betrugen 0,5, 1 und 2 Stunden. Die Zulaufkonzentrationen von MC-LR wurden zwischen 5 und 40 µg/L variiert.

Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen mit dem Medium Flusswasser, ähnliche Leistungsunterschiede zwischen den drei Filtern können in dieser Versuchsreihe ebenfalls beobachtet werden (Tabelle 5-5). Die Entfernung von MC-LR durch den Braunkohlefilter ist bei allen untersuchten Konzentrationen (5 bis 40 µg/L) und Kontaktzeiten (0,5 bis 2 h) nahezu vollständig erreicht. Eine beträchtliche Entfernung von MC-LR kann auch durch den Aktivkohlefilter erzielt werden, wenngleich merklich schwächer als durch den Braunkohlefilter. Die durchschnittlichen Entfernungsraten von MC-LR durch den Aktivkohlefilter liegen zwischen 52,0 und 91,6% und im Mittel bei 74,1%. Ähnlich wie bei den vorangegangenen Versuchen erweist sich der Basaltfilter in dieser Versuchsreihe als leistungsschwächster Filter. Die durchschnittlichen Entfernungsraten liegen zwischen 12,2 und 79,2% und im Mittel bei 41,3%. Die Differenz zwischen den Aktivkohle- und Braunkohlefiltern ist unerwartet und ein interessantes Ergebnis, da die Aktivkohle eine höhere spezifische Oberfläche als die Braunkohle besitzt (Tabelle 3-1) und somit mehr Ansiedlungsfläche für Mikroorganismen bietet. Sollte MC-LR zuerst adsorbiert und danach biologisch abgebaut werden, müsste auch die Aktivkohle der Braunkohle überlegen sein. Erklärbar wäre das Phänomen nur, wenn nicht die spezifische Oberfläche, sondern die Oberflächenstruktur für die Ansiedlung von Biomasse relevant ist. Dann könnte der Braunkohlefilter mit einer eventuell besseren Oberflächenstruktur auch effizienter sein. Eine abschließende Erklärung kann allerdings im Rahmen dieser Versuche nicht gegeben werden.

Tabelle 5-5: Durchschnittliche Entfernungsraten von MC-LR in Durchlaufversuchen (Medium: AFW)

	Entfernungsrates η_{MC-LR} (%)			
	Maximum	Minimum	Mittelwert	Median
Aktivkohlefilter	91,6	52,0	74,1	74,5
Braunkohlefilter	100	92,2	97,5	98,0
Basaltfilter	79,2	12,2	41,3	39,5

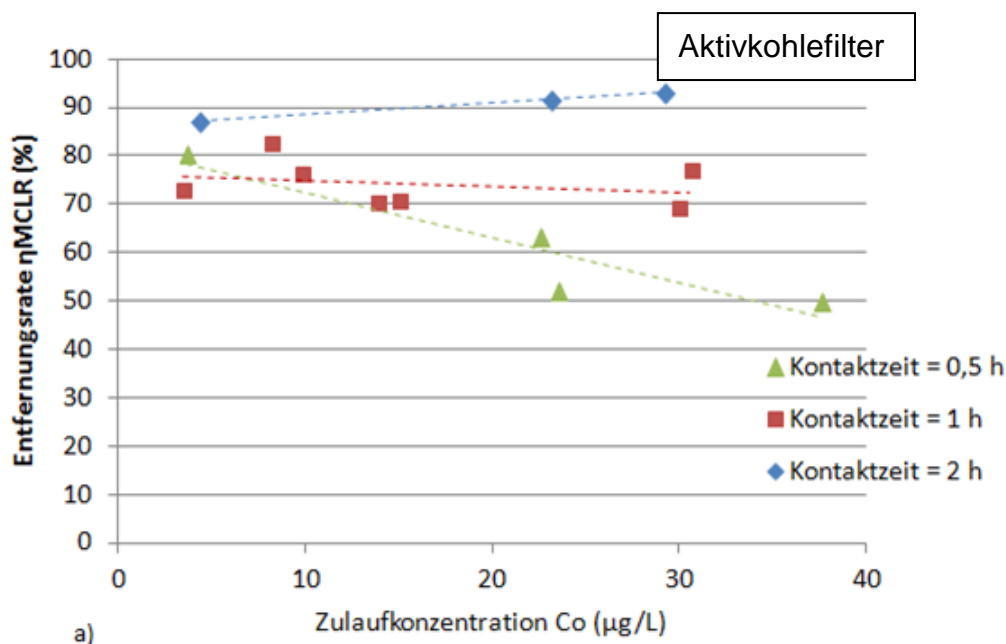
5.2.1 Elimination von Microcystin-LR in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration und der Kontaktzeit

In Abbildung 5-5 werden die Entfernungsraten von MC-LR in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration aufgetragen, wobei die Versuche nach unterschiedlichen Kontaktzeiten getrennt markiert werden. Die Tendenzen der dargestellten Daten werden in dieser Abbildung durch gestrichelte Linien verdeutlicht. Sie sind nicht als Funktionen zu verstehen.

Beim Aktivkohlefilter (Abbildung 5-5a) scheint die Kontaktzeit einen wesentlichen Einfluss auf die Entfernungsrates zu haben. Während bei einer längeren Kontaktzeit von 2 h unabhängig von der Zulaufkonzentration eine relativ konstante Entfernungsrates von 90% erreicht werden kann, liegen die Entfernungsrates bei einer Kontaktzeit von 1 h zwischen 70 und 80%. Bei diesen Kontaktzeiten haben unterschiedliche Zulaufkonzentrationen bis maximal 30 µg/L keinen deutlichen Einfluss auf die Entfernungsrates. Anders ist es bei einer noch kürzeren Kontaktzeit von 0,5 h. Die Entfernungsrates bricht mit ansteigender Zulaufkonzentration ein und liegt bei einer Zulaufkonzentration von 38 µg/L lediglich bei 50%.

Beim Braunkohlefilter (Abbildung 5-5b) werden in allen Untersuchungen Entfernungsrates von über 90% erreicht. Unterschiedliche Kontaktzeiten zwischen 0,5 und 2 h beeinflussen die Entfernungsrates nur geringfügig. Ein leichtes Absinken der Entfernungsrates bei einer Erhöhung der Zulaufkonzentration kann für die Versuche mit Kontaktzeiten von 0,5 und 1 h beobachtet werden.

Beim Basaltfilter (Abbildung 5-5c) sind die Entfernungsrates von MC-LR viel niedriger als beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter. Es kann beobachtet werden, dass die Entfernungsrates mit steigenden Zulaufkonzentrationen stark abnimmt. Bei einer Kontaktzeit von 2 h werden im Vergleich zu kürzeren Kontaktzeiten höhere Entfernungsrates erzielt. Zwischen Kontaktzeiten von 0,5 und 1 h ist allerdings kein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Entfernungsrates zu erkennen.



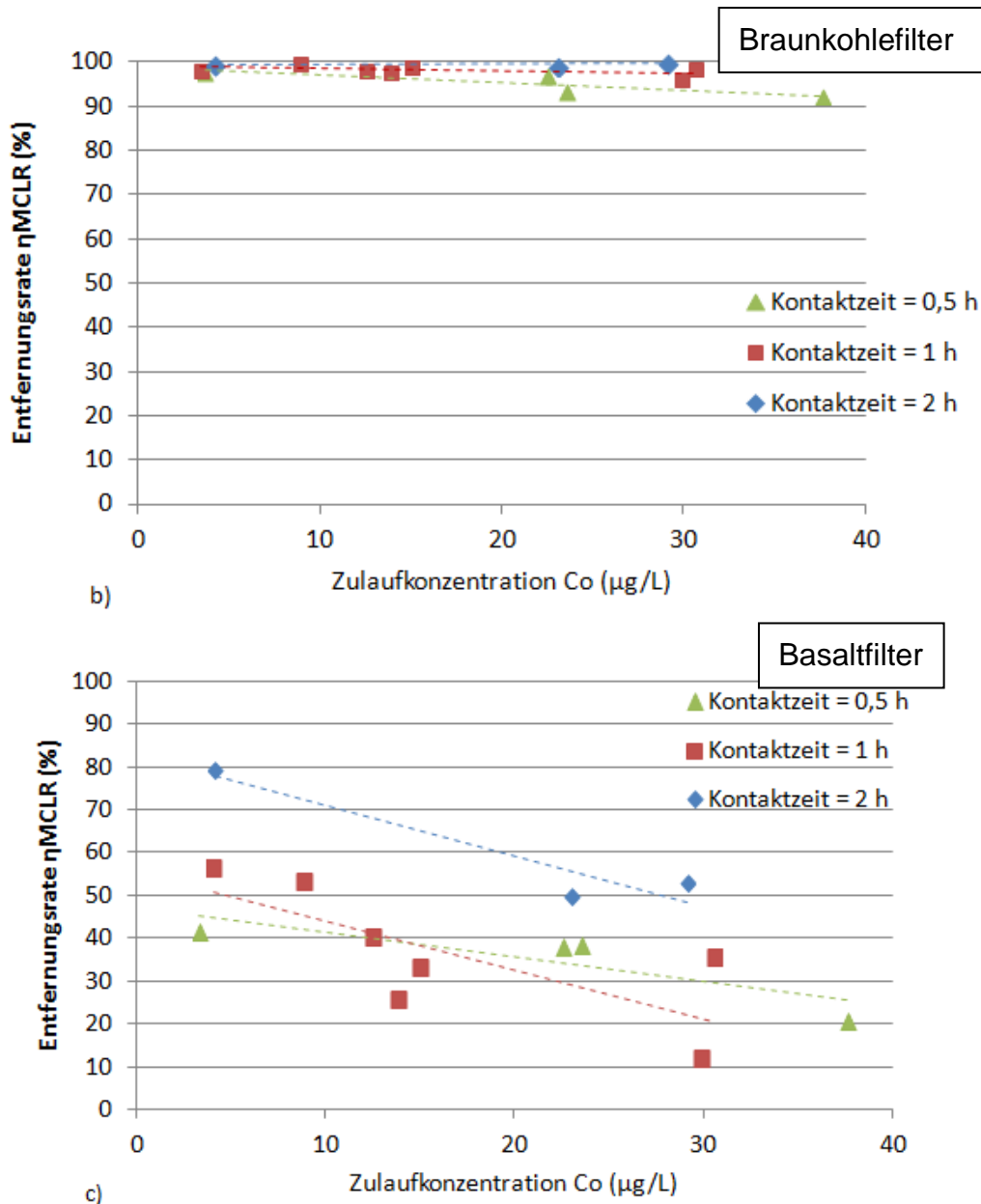


Abbildung 5-5: Entfernungsrates η_{MCLR} in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter (Tendenzen werden durch gestrichelte Linien verdeutlicht)

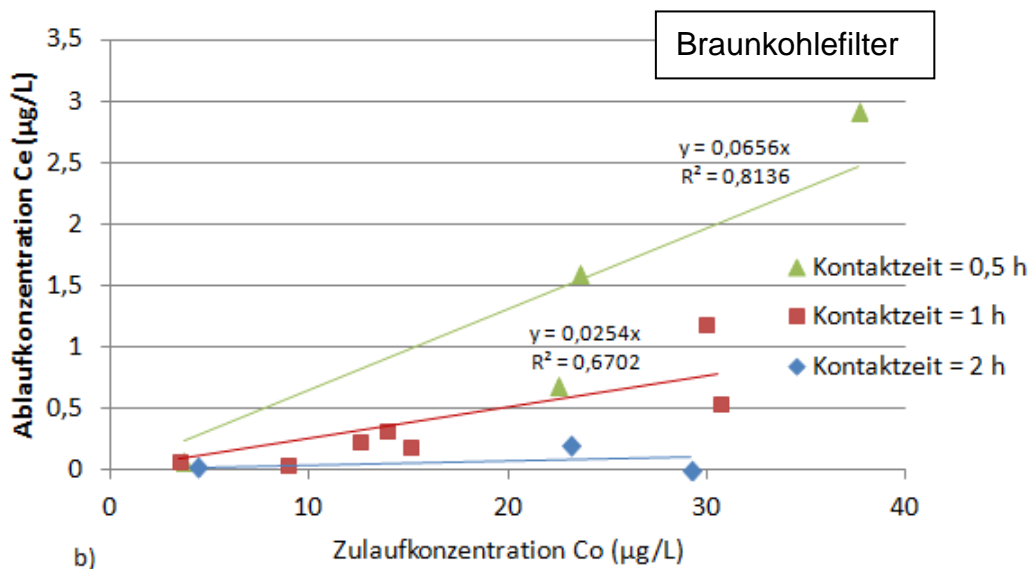
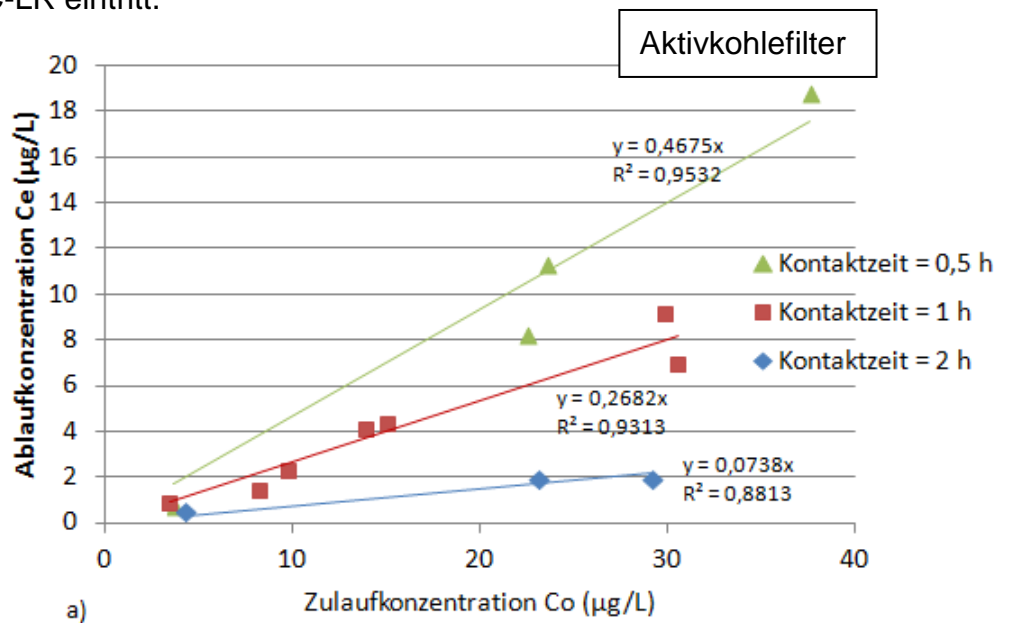
Ein direkter Vergleich der Ablaufkonzentrationen von MC-LR mit den Zulaufkonzentrationen bei unterschiedlichen Kontaktzeiten ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Da sich die Ablaufkonzentration direkt aus der Zulaufkonzentration und der Entfernungsrates ergibt, können die Abbildung 5-5 und die Abbildung 5-6 als sich gegenseitig ergänzende Darstellungen angesehen werden.

Ähnlich wie in der Abbildung 5-5 kann auch bei dieser Darstellung für den Aktivkohlefilter ein klarer Unterschied bezüglich der Ablaufkonzentrationen bei unterschiedlichen Kontaktzeiten festgestellt werden. Bei gleichbleibender Kontaktzeit steigt die Ablaufkonzentration mit zunehmender Zulaufkonzentration an. Weiterhin

scheint es eine nahezu lineare Korrelation zwischen Zu- und Ablaufkonzentrationen bei gleichbleibender Kontaktzeit zu geben.

Beim Braunkohlefilter sind durchaus ähnliche Korrelationen zwischen Ablaufkonzentrationen, Zulaufkonzentrationen und Kontaktzeiten wie beim Aktivkohlefilter festzustellen. Bei geringen Ablaufkonzentrationen (hohen Entfernungsraten) ist deren Bedeutung jedoch eher zweitrangig.

Beim Basaltfilter kann anhand dieser Darstellung ebenfalls erkannt werden, dass zwischen den Kontaktzeiten von 0,5 und 1 h kein Unterschied in der Filterleistung sichtbar ist und erst bei einer Kontaktzeit von 2 h eine höhere Entfernungsrates von MC-LR eintritt.



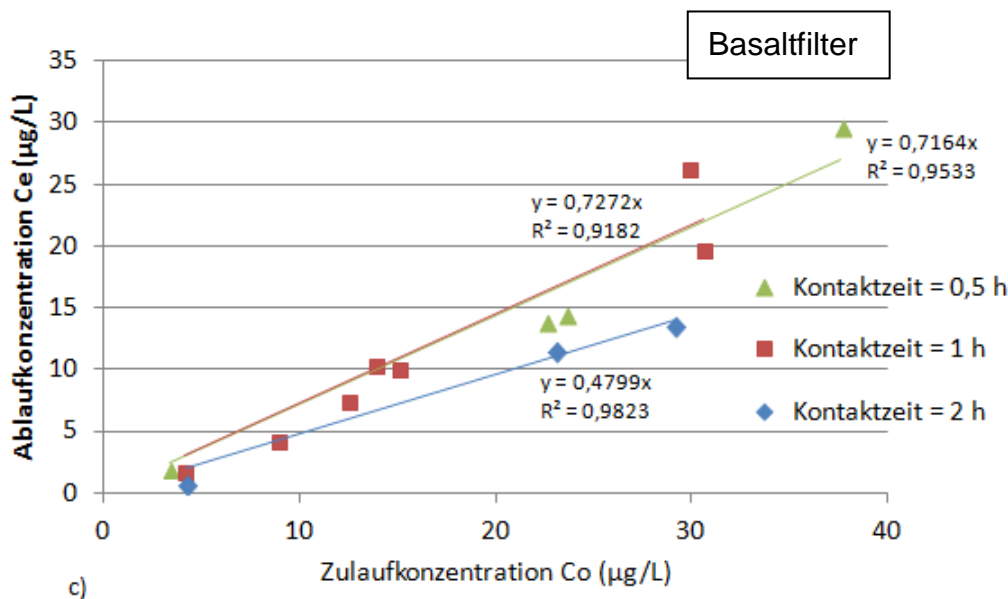


Abbildung 5-6: Ablaufkonzentration in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

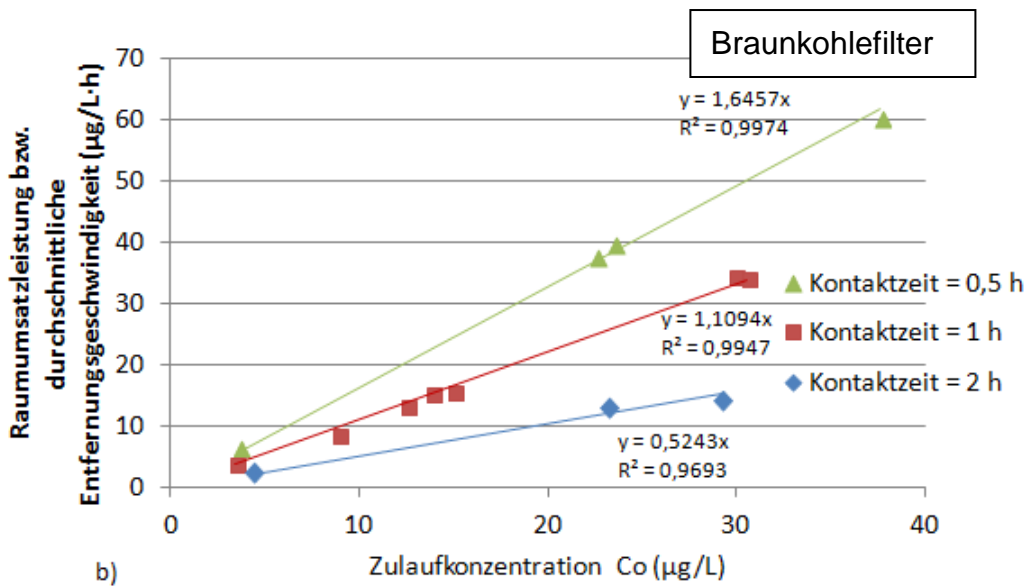
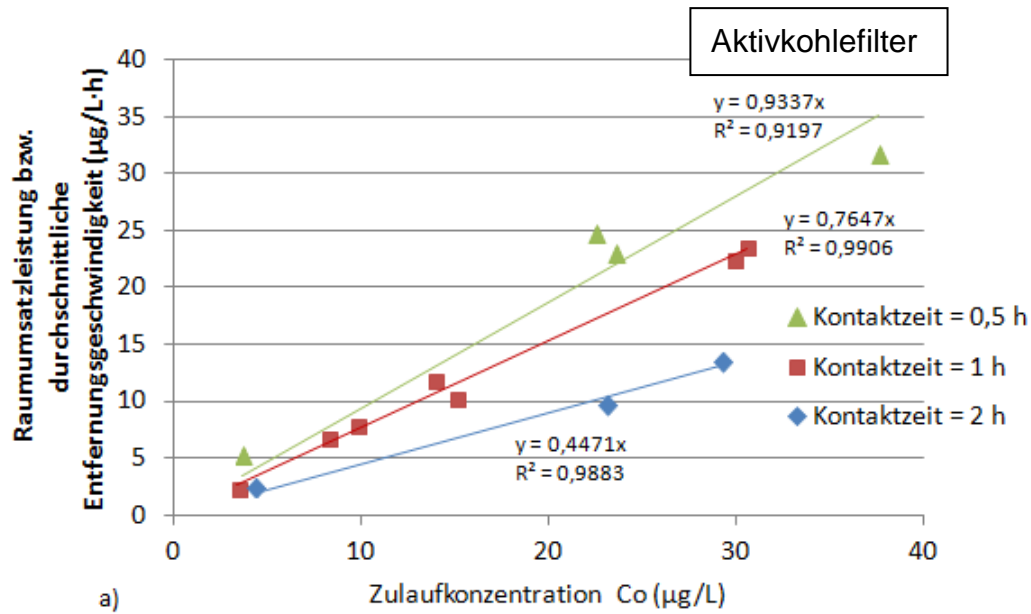
In Abbildung 5-7 sind die Raumumsatzleistungen (oder durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten) gegenüber den Zulaufkonzentrationen aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass bei allen drei Biofiltern die Raumumsatzleistung bei gleichbleibender Kontaktzeit mit steigender Zulaufkonzentration zunimmt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 5.1 erläutert, deutet dies auf eine Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Substratkonzentration hin.

Beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter ist darüber hinaus eine fast lineare Korrelation zwischen den beiden Größen bei gleichbleibender Kontaktzeit festzustellen. Es lässt sich mutmaßen, dass sich die Reaktionen (alle Mechanismen eingeschlossen) im Aktivkohle- oder Braunkohlefilter insgesamt durch eine Reaktion erster Ordnung ausdrücken lassen.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in Abbildung 5-7 um die über den gesamten Filterweg gebildeten durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten, und nicht um momentane Entfernungsgeschwindigkeiten bei lokalen Konzentrationen handelt. Jedoch ist davon auszugehen, dass die punktuellen Entfernungsgeschwindigkeiten der Filter auch linear abhängig von den lokalen Substratkonzentrationen sind, da sich ansonsten keine lineare Korrelation zwischen der durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeit und der Zulaufkonzentration ergeben würde.

Es ist außerdem in Abbildung 5-7 zu erkennen, dass im Aktivkohle- und Braunkohlefilter bei gleichen Zulaufkonzentrationen die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten mit zunehmenden Kontaktzeiten zurückgehen. Dies liegt verständlicherweise daran, dass bei längerer Kontaktzeit mehr Substratumsatz stattfindet und die sich daraus ergebende niedrigere Substratkonzentration im Filter zu entsprechend niedrigerer Umsatzgeschwindigkeit führt.

Beim Basaltfilter kann keine quantitative Korrelation zwischen den durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten und den Zulaufkonzentrationen festgestellt werden.



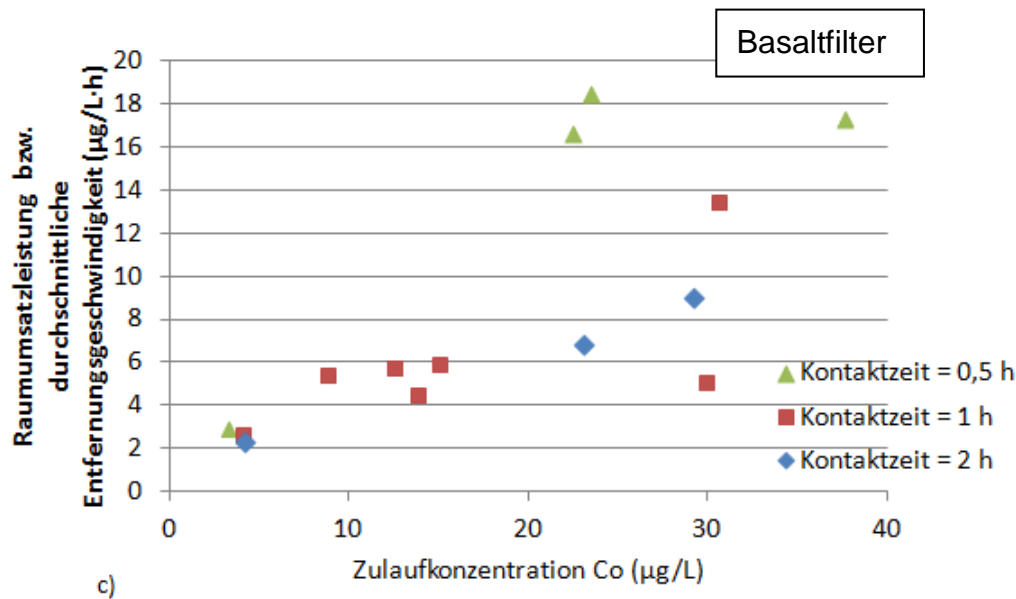


Abbildung 5-7: Raumsatzleistung/durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

5.2.2 Microcystin-LR Elimination in Abhängigkeit von der Raumbelastung

Wie bereits im Abschnitt 5.1.1 erläutert, ist es sinnvoll, die Elimination von MC-LR in Abhängigkeit der Raumbelastung darzustellen und auszuwerten, da der Parameter Raumbelastung einerseits die beiden wichtigsten Einflussgrößen Zulaufkonzentration und Kontaktzeit verbindet und andererseits die Belastung des Filters pro Raum- und Zeiteinheit ausdrückt.

In Abbildung 5-8 sind die Entfernungsraten $\eta_{\text{MC-LR}}$ den Raumbelastungen gegenübergestellt. Hier zeigt sich die Raumbelastung als eine bedeutende Einflussgröße auf die Entfernungsrates aller Filtersysteme. Bei allen drei Filtern ist ein Rückgang der Entfernungsrates mit Zunahme der Raumbelastung in unterschiedlichem Ausmaß zu erkennen. Diese Tendenz wurde bereits in den Untersuchungen mit dem Medium Flusswasser festgestellt (Abschnitt 5.1.1)

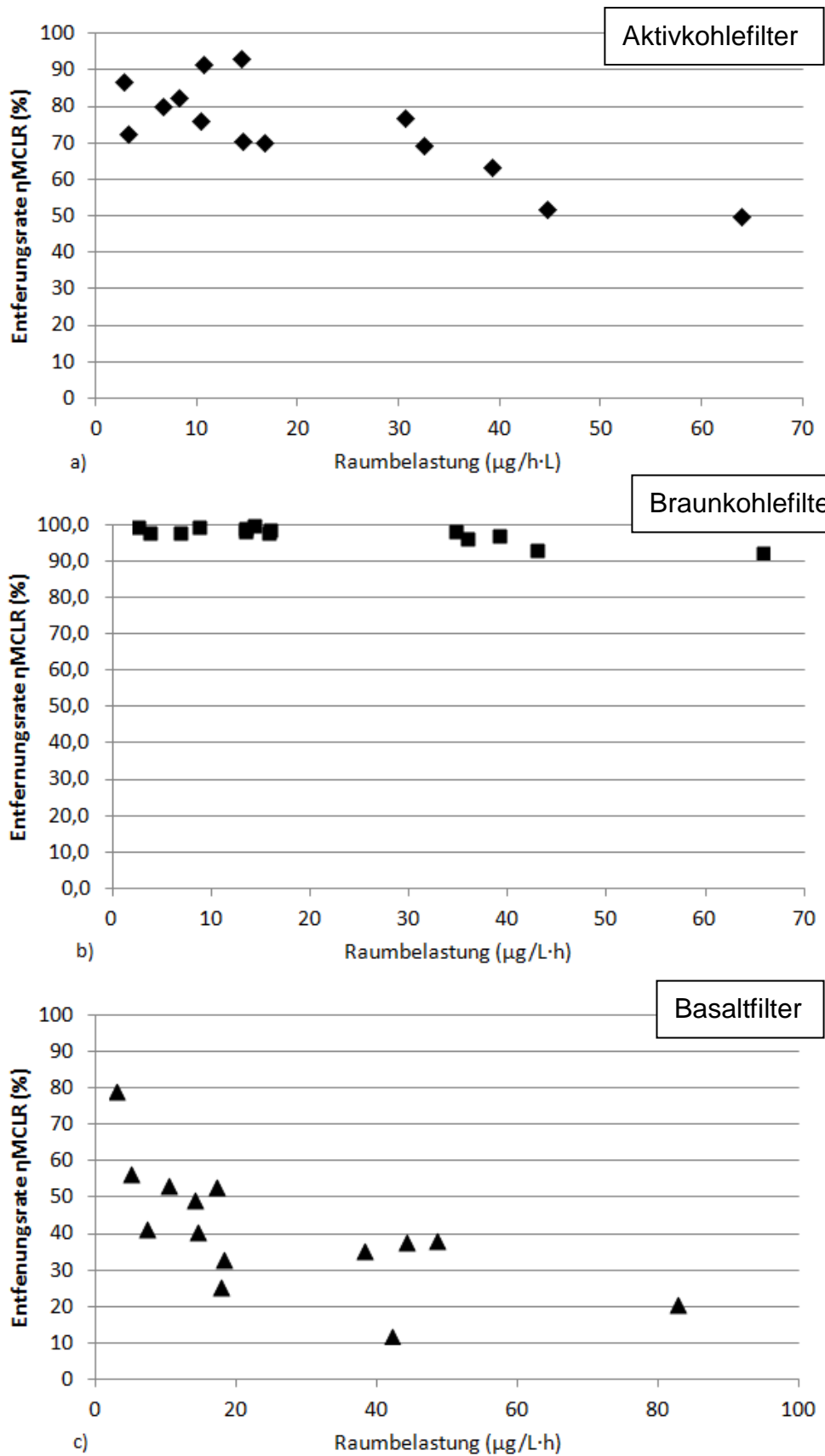
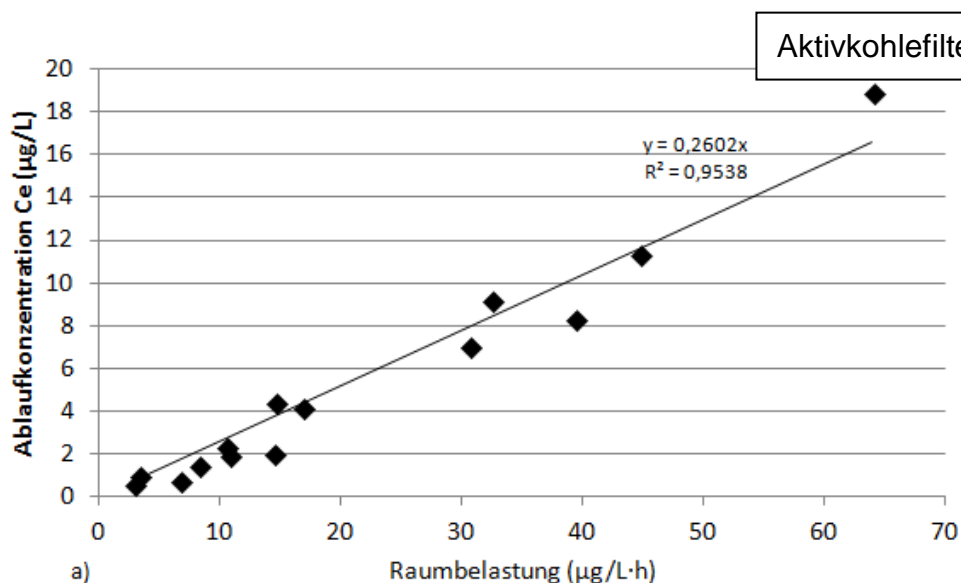


Abbildung 5-8: Entfernungsraten in Abhängigkeit der Raumbelastungen im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

Des Weiteren werden in Abbildung 5-9 Ablaufkonzentrationen und Raumbelastungen gegenübergestellt. Auch bei dieser Auswertung zeigt sich der Parameter Raumbelastung als eine wichtige Einflussgröße auf die Betriebsergebnisse der Biofilter. Die Abhängigkeit der Ablaufkonzentrationen von der Raumbelastung ist in allen Filtern zu erkennen.

Eine lineare Regression der Messwerte wird für alle drei Filtersysteme durchgeführt. Beim Aktivkohlefilter kann ein deutlicher, linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen festgestellt werden. In diesem Fall lässt sich vermuten, dass die Ablaufkonzentration des Aktivkohlefilters nicht separat durch die Parameter Zulaufkonzentration und Kontaktzeit, beeinflusst wird, sondern eher durch die Raumbelastung, die beide Parameter verbindet. Beim Braunkohlefilter ist zwischen den beiden Parametern eine lineare Korrelation erkennbar. Sie besteht allerdings erst ab einer Raumbelastung von ca. 10 $\mu\text{g/L}$, wobei die Ablaufkonzentration nur geringfügig ansteigt. Bis zu einer Raumbelastung von 10 $\mu\text{g/L}$ scheint das System noch nicht limitiert zu sein. Hinsichtlich der niedrigen Ablaufkonzentrationen ist jedoch eine quantitative Aussage über die Korrelation zwischen Ablaufkonzentrationen und Raumbelastungen anhand der bestehenden Messergebnisse nur bedingt ableitbar. Beim Basaltfilter ist ebenfalls eher eine qualitative statt quantitative Aussage über den Zusammenhang dieser beiden Parameter zu treffen, da der relativ niedrige Korrelationskoeffizient keine statistisch abgesicherte mathematische Beziehung der beiden Größen zulässt.



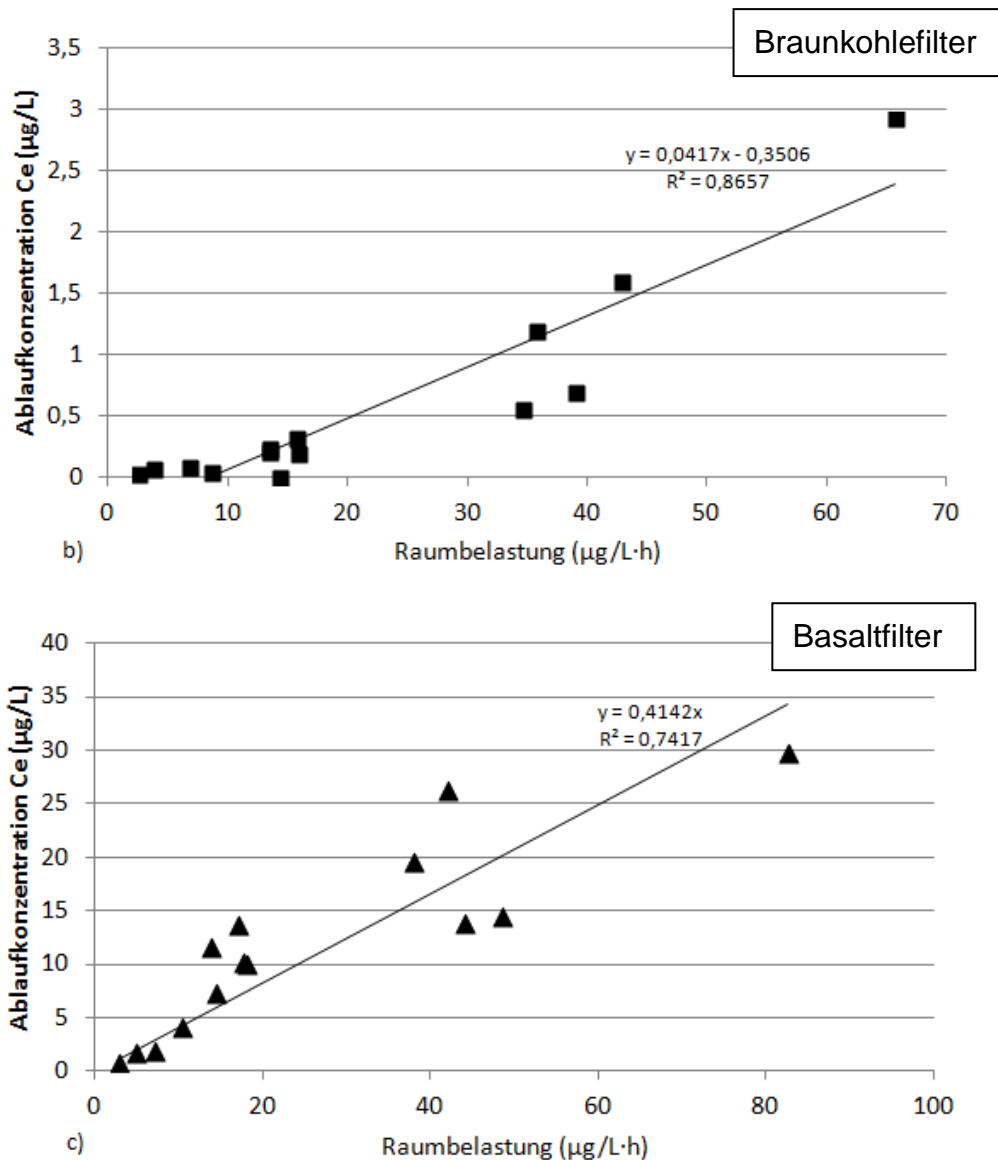
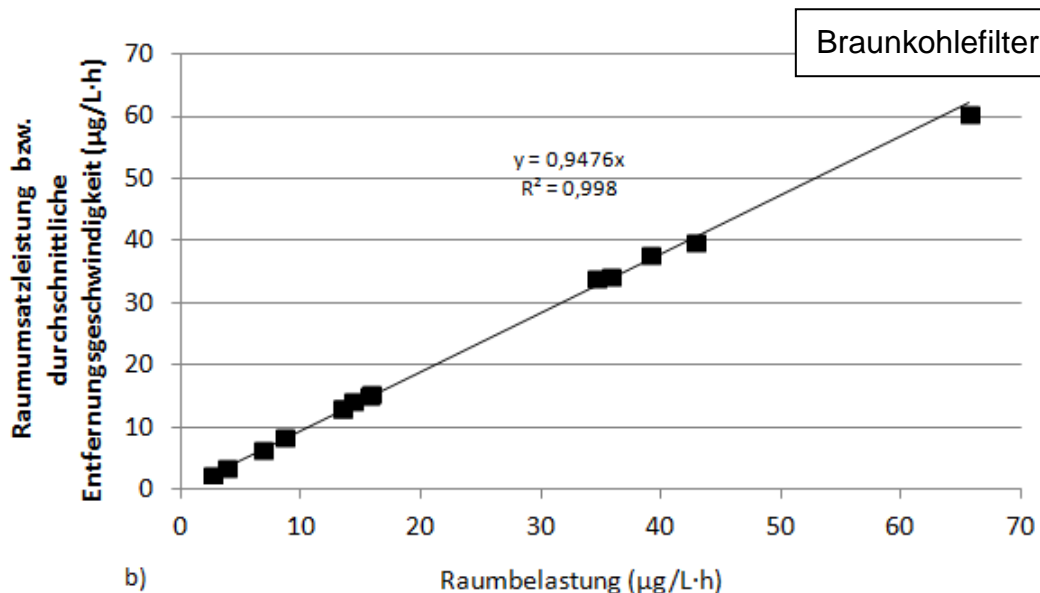
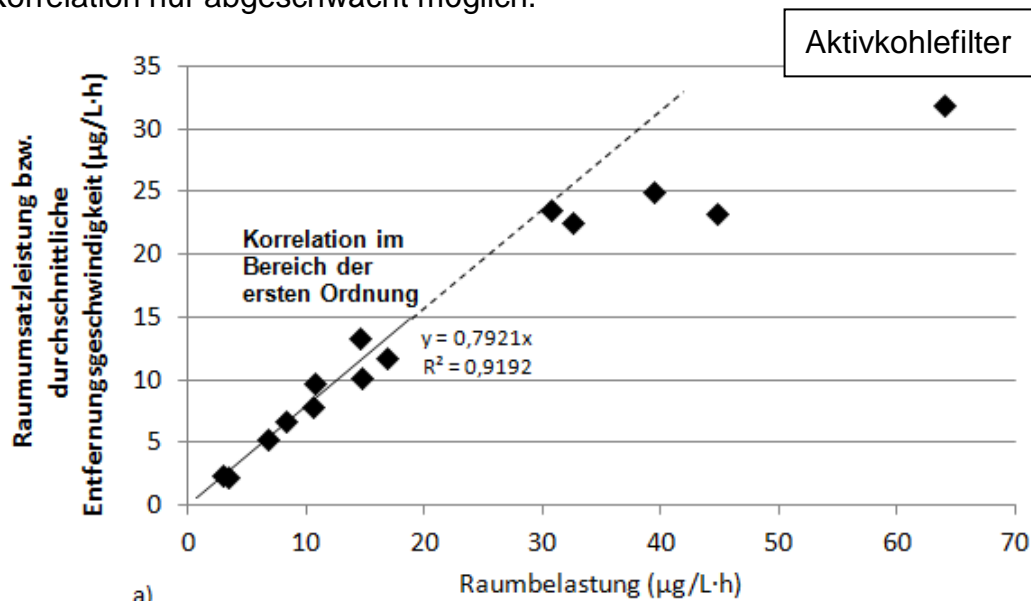


Abbildung 5-9: Ablaufkonzentration C_e in Abhängigkeit von der Raumbelastung im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

In Abbildung 5-10 werden die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Raumumsatzleistungen dargestellt. Wie bereits in den Untersuchungen mit dem Medium Flusswasser beobachtet wurde, nehmen die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten aller Filter mit steigender Raumbelastung in unterschiedlichem Maße zu. Es zeigt sich dabei der bereits mehrfach beobachtete qualitative Zusammenhang zwischen Substratzufuhr und Substratreaktionsgeschwindigkeit.

Insbesondere sind evidente Korrelationen der beiden Größen beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter zu erkennen. Beim Aktivkohlefilter zeigt sich eine Korrelation der ersten Ordnung zwischen durchschnittlicher Entfernungsgeschwindigkeit und Raumbelastung bei niedrigen Raumbelastungen. Bei höheren Raumbelastungen verlangsamt sich der Anstieg der durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Raumbelastung leicht und es zeigt sich dementsprechend eine

Korrelation zwischen erster Ordnung und nullter Ordnung. Beim Braunkohlefilter ist über den gesamten untersuchten Bereich der Raumbelastungen eine ausgeprägte lineare Abhängigkeit der beiden Größen ersichtlich. Bei noch höheren Raumbelastungen könnte sich die Reaktion der nullten Ordnung annähern. Bei beiden Filtern sind hohe Korrelationskoeffizienten zu verzeichnen. Es ist daher naheliegend zu mutmaßen, dass die Raumumsatzleistung beider Filter eventuell direkt durch die Raumbelastung bestimmt wird. Für den Basaltfilter ist eine quantitative Aussage über den Zusammenhang der beiden dargestellten Größen wegen der nicht sehr deutlichen Korrelation nur abgeschwächt möglich.



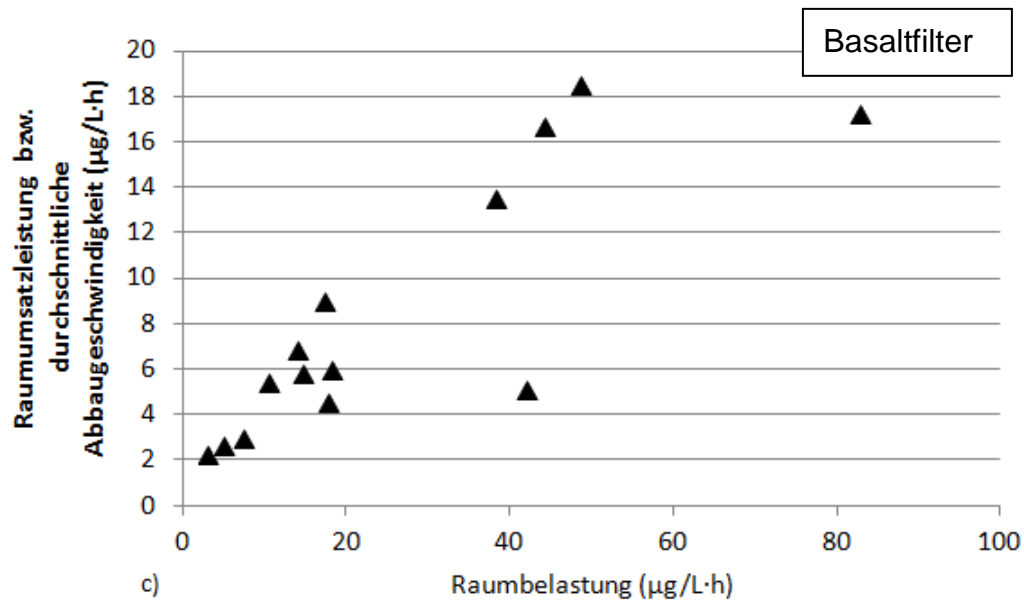


Abbildung 5-10: Raumumsatzleistung / durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Raumbelastung im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

5.3 Reaktionsmodell

Die Entfernung von MC-LR wird anhand eines Reaktionsmodells nachgebildet. Die zugrundeliegenden Daten sind die Versuchsergebnisse mit dem Medium AFW (Abschnitt 5.2). Das Reaktionsmodell setzt sich aus der Reaktionskinetik und dem Reaktormodell zusammen.

Wie bereits diskutiert, kann keine schlüssige Aussage getroffen werden, ob beide Mechanismen, der biologische Abbau und die Adsorption, Anteil an der Reaktion haben und wenn ja, welchen Anteil die beiden Mechanismen haben. Daher kann die Reaktion nicht mit einer bekannten Abbau- oder Adsorptionskinetik beschrieben werden. Basierend auf den Erkenntnissen über die Korrelationen zwischen den Zulaufkonzentrationen und den Raumumsatzleistungen sowie zwischen den Raumbelastungen und den Raumumsatzleistungen (Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2) ist es allerdings naheliegend, die Reaktion mit der Reaktionskinetik zwischen nullter und erster Ordnung zu beschreiben. Sie wird wie folgt mathematisch ausgedrückt:

$$v = v_{\max} \cdot \frac{c}{k+c} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

mit	v	Substratumsetzungsgeschwindigkeit [µg/L·h]
	v_{\max}	maximale Substratumsetzungsgeschwindigkeit [µg/L·h]
	c	Substratkonzentration [µg/L]
	k	Halbwertskonstante [µg/L]

Die Reaktionskinetik lässt sich je nach dem Verhältnis zwischen der Substratkonzentration c und der Konstante k in drei Bereiche teilen. In welchem der drei Bereiche die Reaktion in den Biofiltern tatsächlich abläuft, kann aus den Versuchsergebnissen abgeleitet werden.

1. Bei $c \ll k$ entspricht die Gleichung der Reaktion erster Ordnung.
2. Bei $c \gg k$ entspricht die Gleichung der Reaktion nullter Ordnung.
3. Zwischen diesen beiden Bereichen gibt es einen je nach Größe des k -Wertes unterschiedlich ausgeprägten Übergangsbereich.

Bezüglich des Reaktormodells kann der Biofilter mit dem Modell der Pfropfenströmung abgebildet werden. Ein idealer Pfropfenströmungsreaktor kann wie folgt mathematisch beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial c}{\partial H} + v \quad \text{Gleichung 5-4}$$

mit	c	Substratkonzentration [$\mu\text{g/L}$]
	t	Zeit [h]
	Q	Durchflussmenge [L/h]
	A	Filterfläche [dm^2]
	H	Höhe des Filters [dm]
	v	Substratumsetzungsgeschwindigkeit [$\mu\text{g/L}\cdot\text{h}$]

Zudem wird der stationäre Zustand angenommen. Damit ergibt sich $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, d.h. die Substratkonzentration ändert sich zeitlich nicht in jedem räumlich finiten Element des Filters.

Werden das Reaktormodell und die Reaktionskinetik zusammengefügt, so ergibt sich die folgende mathematische Formel zur Beschreibung der Konzentrationsänderung des Substrates in einem Biofilterreaktor:

$$\frac{V/Q}{c_0 - c_e} = \frac{k}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{\frac{c_0 - c_e}{\ln(c_0/c_e)}} + \frac{1}{v_{\max}} \quad \text{Gleichung 5-5}$$

mit	V	Volumen des Filterraums [L]
	Q	Durchflussmenge [L/h]
	c_0	Zulaufkonzentration des Substrates [$\mu\text{g/L}$]
	c_e	Ablaufkonzentration des Substrates [$\mu\text{g/L}$]

Zur Vereinfachung der Formel werden zwei Hilfsgrößen eingeführt:

$$C_{ln} = \frac{c_0 - c_e}{\ln(c_0/c_e)}$$

Gleichung 5-6

$$EC = \frac{c_0 - c_e}{V/Q}$$

Gleichung 5-7

mit c_0 Zulaufkonzentration des Substrates [$\mu\text{g/L}$]
 c_e Ablaufkonzentration des Substrates [$\mu\text{g/L}$]
 V Volumen des Filterraums [L]
 Q Durchflussmenge [L/h]

Mit den beiden Hilfsgrößen wird die Gleichung 5-5 wie folgt umgestellt:

$$EC = \frac{v_{max} \cdot C_{ln}}{k + C_{ln}}$$

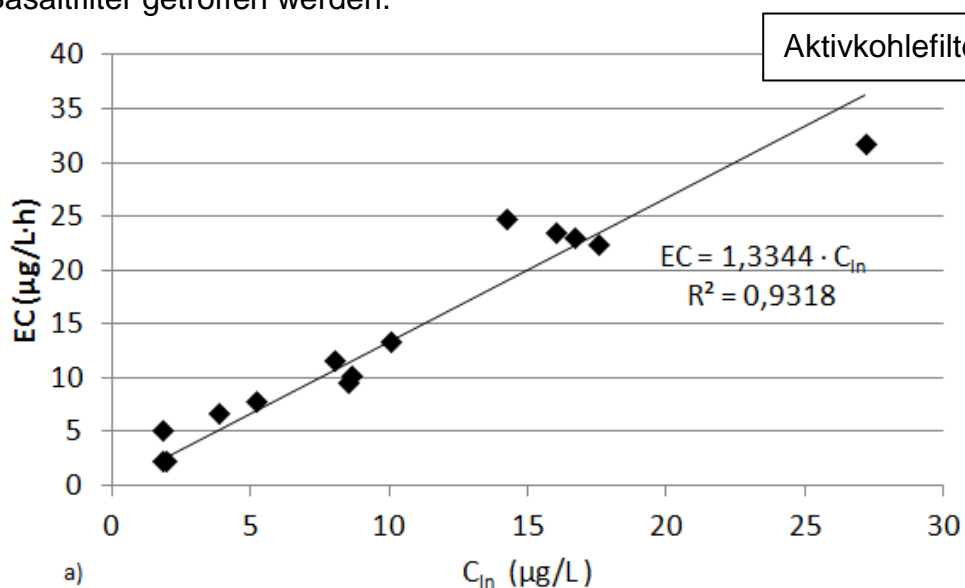
Gleichung 5-8

Zur Ermittlung der Konstante k werden die beiden Größen EC und C_{ln} in Abbildung 5-11 zueinander aufgetragen. Folgende Korrelationen zwischen EC und C_{ln} lassen sich für den Aktivkohle- bzw. Braunkohlefilter feststellen:

$$EC = 1,3344 \text{ h}^{-1} \cdot C_{ln} \quad \text{beim Aktivkohlefilter} \quad \text{Gleichung 5-9}$$

$$EC = 4,4782 \text{ h}^{-1} \cdot C_{ln} \quad \text{beim Braunkohlefilter} \quad \text{Gleichung 5-10}$$

Beim Basaltfilter kann kein Zusammenhang zwischen EC und C_{ln} festgestellt werden. Es kann daher keine Aussage über die Kinetik zur Entfernung von MC-LR im Basaltfilter getroffen werden.



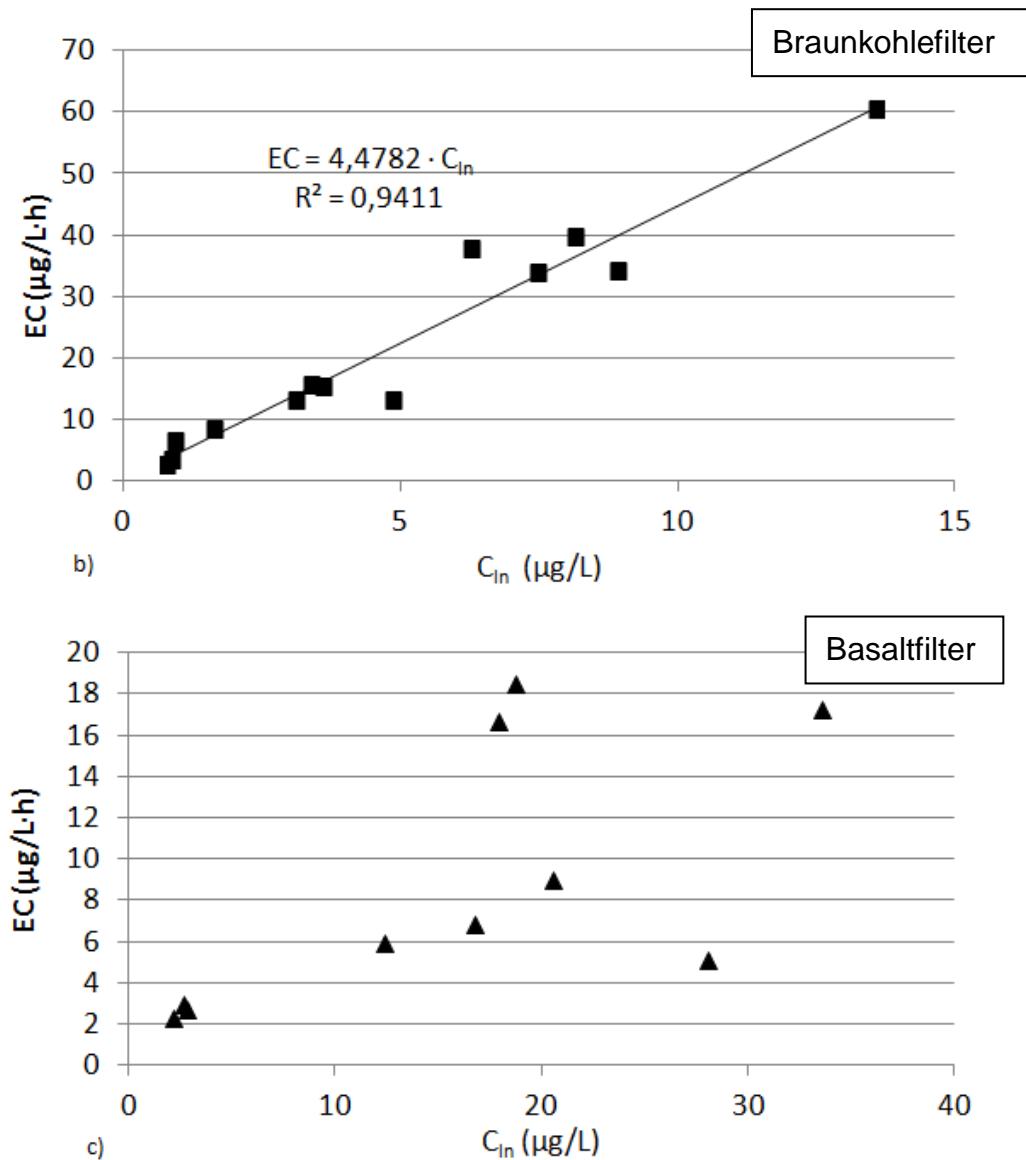


Abbildung 5-11: Gegenüberstellung von EC und C_{in} für a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

Werden Gleichung 5-9 und Gleichung 5-10 mit Gleichung 5-8 verglichen, so wird deutlich, dass die Reaktionen doch eher einer Reaktion erster Ordnung entsprechen, in der $C_{in} \ll k$ ist.

Gleichung 5-8 kann in diesem Bereich zu

$$EC = \frac{v_{max}}{k_M} \cdot C_{in}$$

Gleichung 5-11

umgeformt werden. Somit können die kinetischen Parameter v_{max} und k in Aktivkohle- und Braunkohlefiltern nicht getrennt, sondern nur als Verhältnis zueinander bestimmt werden. Es ergeben sich daher folgende kinetische Parameter:

$$\frac{v_{max}}{k_M} = 1,33$$

beim Aktivkohlefilter

Gleichung 5-12

und

$$\frac{v_{max}}{k_M} = 4,47$$

beim Braunkohlefilter

Gleichung 5-13

Werden EC und C_{in} über ihre ursprünglichen Definitionen entschlüsselt (Gleichung 5-6 und Gleichung 5-7), so ergeben sich die Gleichung 5-14 und Gleichung 5-15, die den direkten Zusammenhang zwischen der Zu- und Ablaufkonzentration von MC-LR in Abhängigkeit von der Kontaktzeit beschreiben.

$$\text{Aktivkohlefilter:} \quad C_e = \frac{C_0}{e^{(1,33 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})}} \quad \text{Gleichung 5-14}$$

$$\text{Braunkohlefilter:} \quad C_e = \frac{C_0}{e^{(4,47 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})}} \quad \text{Gleichung 5-15}$$

Zur Verifizierung der ermittelten kinetischen Modelle für Aktivkohle- und Braunkohlefilter werden in den folgenden Abbildungen die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten nach den Reaktionsmodellen berechnet und als Funktion der Zulaufkonzentration bzw. Raumbelastung dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die kinetischen Modelle für Aktivkohle- und Braunkohlefilter in beiden Darstellungen die Messwerte nachbilden können.

Es ist außerdem ersichtlich, dass anhand der ermittelten Reaktionsmodelle (Gleichung 5-14 und Gleichung 5-15) die Leistung der Aktivkohle- und Braunkohlefilter in Bezug auf die Raumumsatzleistung nicht allein von der Raumbelastung, sondern einzeln von der Zulaufkonzentration und der Kontaktzeit beeinflusst wird. Dies wird in Abbildung 5-13 und Abbildung 5-15 deutlich. So ergeben sich nach den Modellberechnungen bei gleichen Raumbelastungen, aber unterschiedlichen Kontaktzeiten, unterschiedliche Raumumsatzleistungen. Nach den Modellen entspricht die Verteilung der Messdaten keiner zusammenhängenden Kurve, sondern einem Teil eines fächerförmigen Bereichs. Bei beiden Filtern liegen die Messwerte innerhalb des von den modellberechneten Kurven abgegrenzten Bereichs. Beim Braunkohlefilter fällt außerdem auf, dass bei gleichbleibender Raumbelastung der Einfluss der Kontaktzeit auf die Leistung des Filters wesentlich geringer ist als beim Aktivkohlefilter, sodass die Raumbelastung doch als der entscheidende Parameter für die Leistung des Braunkohlefilters betrachtet werden kann.

Die mathematische Beschreibung der Entfernung von MC-LR im Biofilter stellt ein Hilfsmittel dar, um die Reinigungsleistung eines Biofilters zur Entfernung von Microcystin-LR bei gegebenen Betriebsbedingungen zu prognostizieren. Bei Dimensionierung einer neuen Biofilteranlage kann diese mathematische Beschreibung einen Anhaltspunkt für die Auswahl der richtigen Filterkontaktzeit geben.

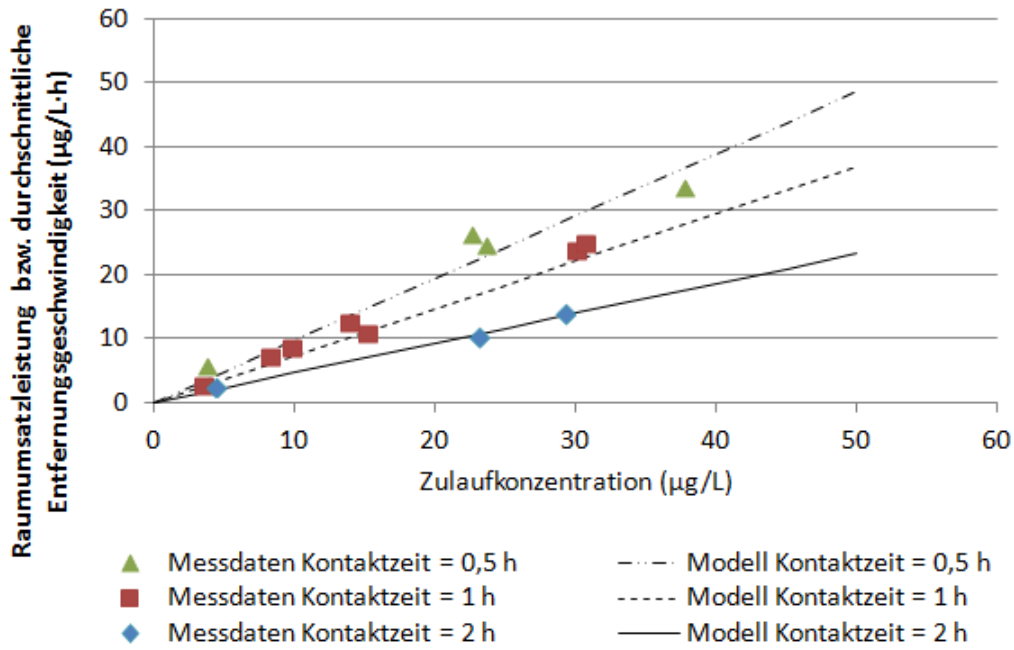


Abbildung 5-12: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Zulaufkonzentration für den Aktivkohlefilter

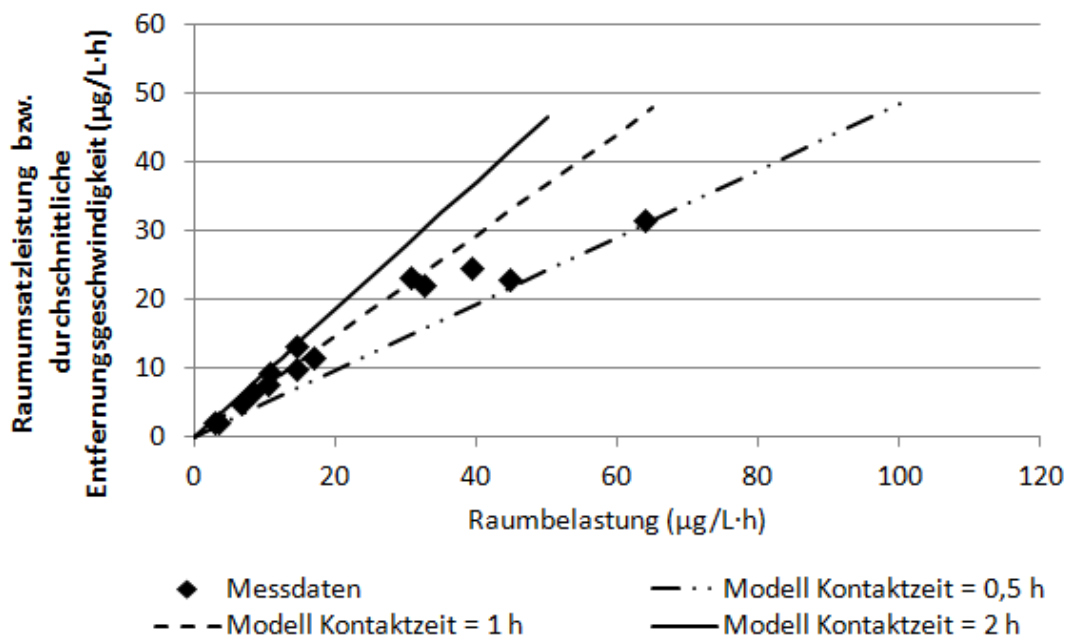


Abbildung 5-13: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Raumumsatzleistung für den Aktivkohlefilter

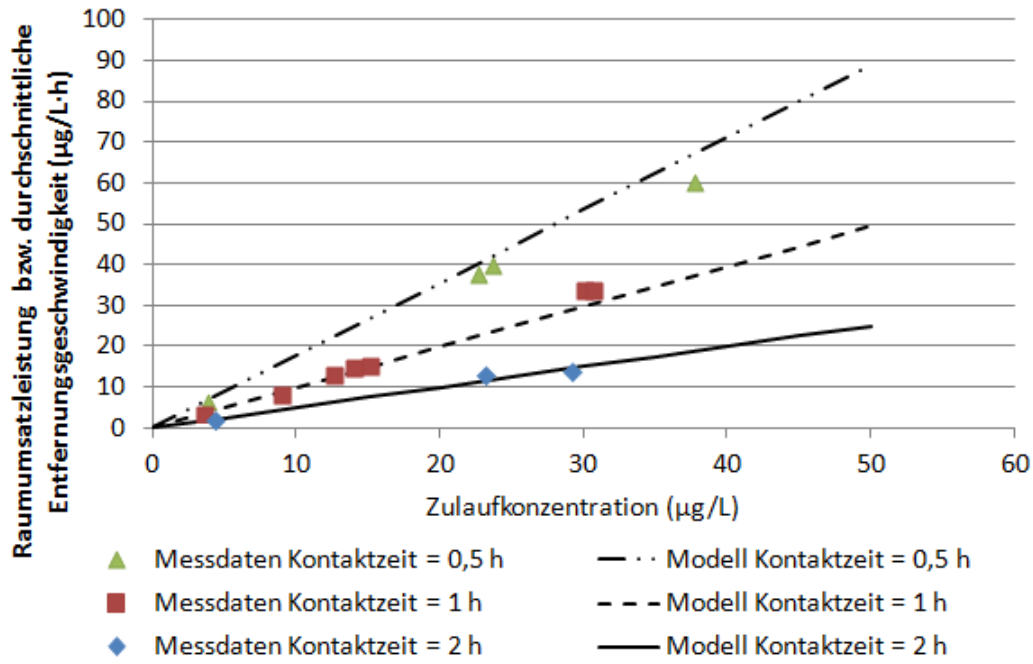


Abbildung 5-14: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Zulaufkonzentration für den Braunkohlefilter

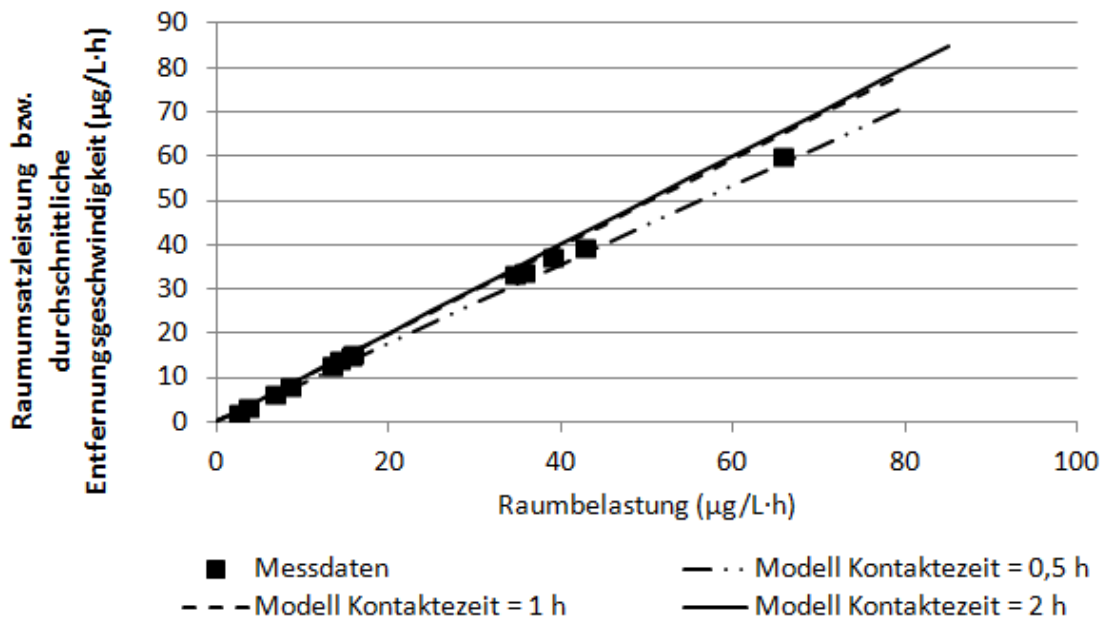


Abbildung 5-15: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Raumumsatzleistung für den Braunkohlefilter

6 Untersuchungen zur Entfernung von Arzneimittelrückständen im Abwasser

Die Untersuchungen zur Entfernung von vier ausgewählten Arzneimitteln Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin und Sulfamethoxazol wurden mit den drei 1-Liter Filteranlagen durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten im Zeitraum von Jul. 11 bis Feb. 12. (siehe Tabelle 3-2).

Als Medium wurde der Ablauf KWS genommen. Messungen zeigten, dass die vier Zielstoffe bereits als Arzneimittelrückstände in für Kläranlagen üblichen Konzentrationsbereichen vorhanden waren. Um die Zielstoffkonzentrationen im Zulauf der Filter konstant zu halten, wurde das Medium zuerst mit Biofiltern vorbehandelt, um die bereits im Medium vorhandenen Zielsubstanzen zu entfernen. Danach wurden die vier Arzneimittel in den vorgesehenen Konzentrationen zugegeben. Ein Teil der Versuche wurden aufgrund beschränkter analytischer Kapazität nur mit dem Aktivkohlefilter durchgeführt.

Die wesentlichen Betriebsparameter zu den durchgeführten Versuchen sind in Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Durchgeführte Versuche zur Entfernung von Arzneimittelrückständen (Jul. 11 – Feb. 12)

	Filter	Betriebsweise	Medium	Filterbeschickung	Bemerkung
Jul. 11 – Aug. 11	Aktivkohle /Braunkohle/ Basalt	Batchbetrieb	KWS- Ablauf	ca. 1 L/h	Paralleles System ohne Filter dient als Referenz
Jan. 12 – Feb. 12	Aktivkohle	Batchbetrieb, Respiking	KWS- Ablauf	ca. 1 L/h	

Im Rahmen der Untersuchungen soll zum einen grundlegend geklärt werden, welche der ausgewählten Arzneimittel durch Biofilter entfernt werden können. Zum anderen soll überprüft werden, ob Filter mit verschiedenen Filtermaterialien bezüglich Arzneimittel unterschiedliche Leistungsfähigkeiten aufweisen. Des Weiteren sollen die Einflüsse der Zielstoffkonzentration und der Raumbelastung auf die Entfernungsrate und –geschwindigkeit untersucht werden.

6.1 Batchversuche (Jul. 11 – Aug. 11)

Das in den Versuchen eingesetzte Abwasser aus dem Ablauf des KWS, das Arzneimittelrückstände bereits enthält, wurde zuerst durch die Biofilter vorbehandelt. Die ursprünglichen Konzentrationen der Zielstoffe im Ablauf KWS und die Konzentrationen im Ablauf der Filter nach einer Behandlungszeit von drei Tagen sind jeweils in Tabelle 6-2 sowie Abbildung 6-1 als absolute und prozentuale Werte dargestellt.

Tabelle 6-2: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf KWS vor und nach der Behandlung mit Biofilter (Jul. 11 – Aug. 11)

		Diclofenac	Ibuprofen	Carbamazepin	Sulfamethoxazol
		$\mu\text{g/L}$			
Im Ablauf KWS		1,7	0,6	0,6	0,35
Nach Behandlung durch Biofilter	Aktivkohle	0,06	0,06	0,01	0,01
	Braunkohle	0,06	0,064	0,013	0,02
	Basalt	1,38	0,28	0,7	0,036
	Referenz (ohne Filter)	1,4	0,28	0,7	0,04

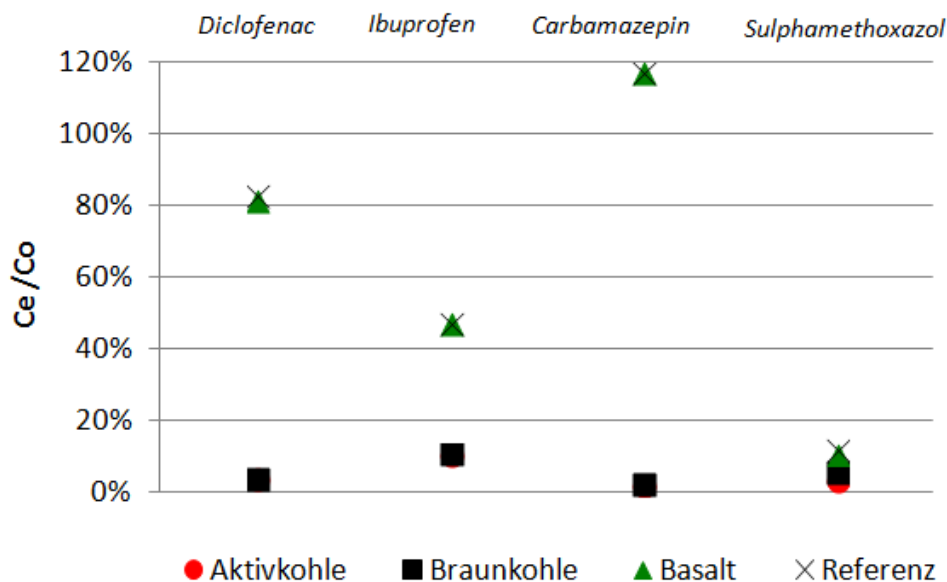


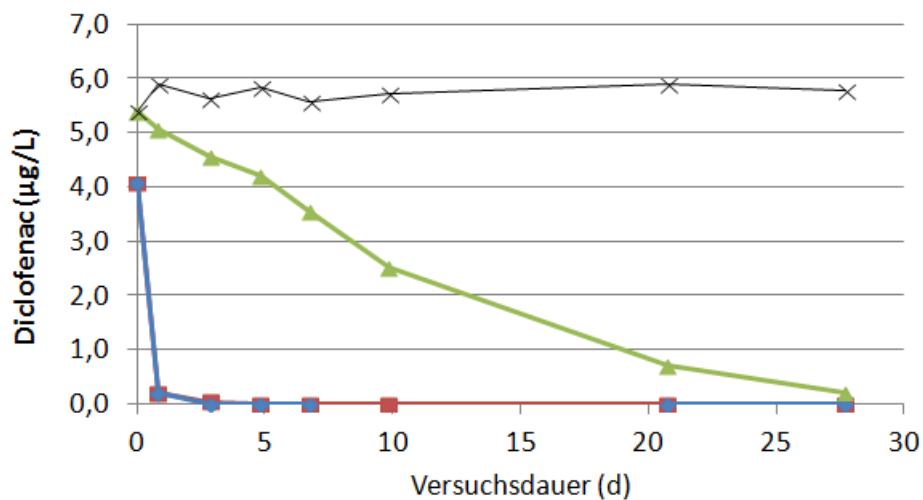
Abbildung 6-1: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf in Prozent der Zulaufkonzentrationen nach der Behandlung mit Biofilter (Jul. 11 – Aug. 11)

Anhand der Messwerte ist zu erkennen, dass die vier Zielsubstanzen im Ablauf des KWS in für Kläranlagenabläufe typischen Konzentrationsbereichen vorliegen. Nach der dreitägigen Behandlung sinken die Konzentrationen aller vier Arzneimittel im Aktivkohle- und Braunkohlefilter weitgehend ab. Im Basaltfilter können zwar Diclofenac, Ibuprofen und Sulfamethoxazol in unterschiedlichem Maße entfernt werden, jedoch scheint dies nicht durch den Filter bewirkt zu sein, da auch im Referenzsystem ein ähnlicher Konzentrationsrückgang zu verzeichnen ist.

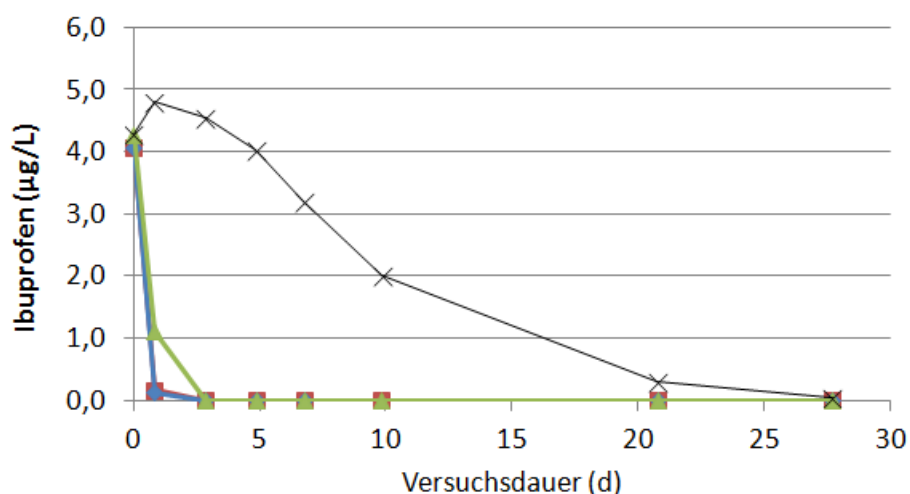
Unter den Zielsubstanzen sind ebenfalls deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Substanzen Diclofenac und Carbamazepin sind stofflich relativ stabil. So nimmt die

Konzentration von Diclofenac im Referenzsystem nur weniger als 20% ab. Die Konzentration von Carbamazepin ist sogar leicht angestiegen. Dies stimmt mit der Erkenntnis über die schlechte Abbaubarkeit von Carbamazepin aus anderen Untersuchungen überein, wobei der leichte Anstieg nicht genau erklärt werden kann. Die Konzentrationen von Ibuprofen und Sulfamethoxazol nehmen hingegen bereits im Referenzsystem jeweils über 50% sowie bis zu 90% ab. Ergebnisse aus anderen Untersuchungen zeigen, dass dies auf die Photodegradation beider Arzneimittel in aquatischen Systemen zurückzuführen ist (Andreozzi et al., 2002; Lin et al., 2006).

Nach der Vorbehandlung des Mediums wurden Ibuprofen, Diclofenac und Sulfamethoxazol in Höhe von 4 µg/L und Carbamazepin in Höhe von 2 µg/L in jedes System zugegeben. Danach wurden die Filter im Batchmodus für vier Wochen betrieben. Die Konzentrationsverläufe der Zielsubstanzen in den jeweiligen Systemen sind in Abbildung 6-2 dargestellt.



a) —■— Braunkohle —◆— Aktivkohle —▲— Basalt —×— Referenz



b) —■— Braunkohle —◆— Aktivkohle —▲— Basalt —×— Referenz

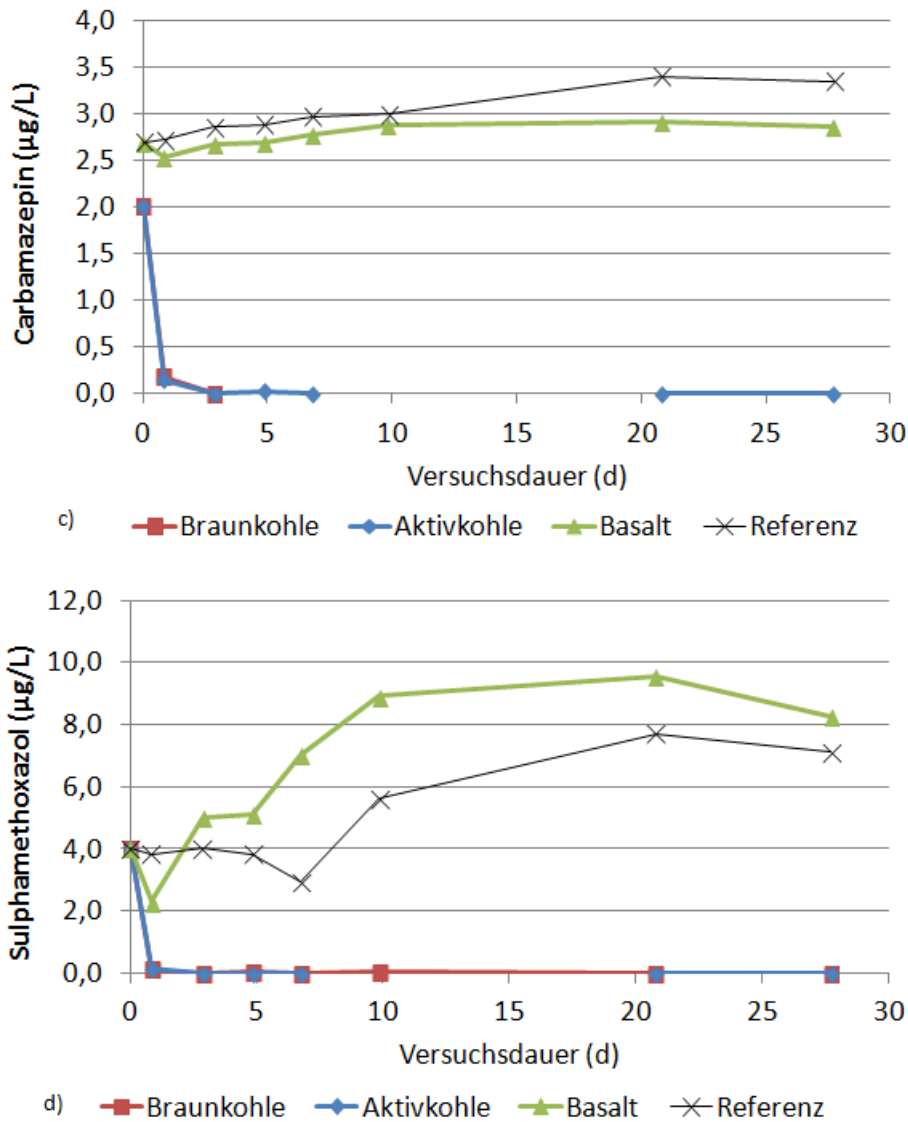


Abbildung 6-2: Entfernung von vier Arzneimitteln in verschiedenen Filtersystemen a) Diclofenac, b) Ibuprofen, c) Carbamazepin, d) Sulfamethoxazol (Jul. 11 – Aug. 11)

Alle vier Substanzen werden bereits innerhalb der ersten Versuchstage durch Aktivkohle- und Braunkohlefilter aus dem Abwasser entfernt. Messungen zeigen, dass bereits nach 20 h die Konzentrationen aller Zielsubstanzen in den beiden Filtern um mehr als 90% reduziert werden. Da die Filter im Batchmodus betrieben werden, entsprechen die 20 h Betriebszeit einer Kontaktzeit im Filter von ca. 3,5 h. Die beiden Filter weisen hier wieder die hohe Effizienz auf, die sie bereits bei der Entfernung von MC-LR zeigten.

Die Konzentrationsverläufe aller vier Arzneimittel sind sowohl beim Aktivkohle- als auch beim Braunkohlefilter in großem Maße ähnlich, obwohl sie biologisch unterschiedlich abbaubar sind. Dies zeigen zum Beispiel die Untersuchungen mit Membranbioreaktoren (MBR), in denen die Entfernungsraten von Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin und Sulfamethoxazol weit auseinander liegen (Tabelle 2-14). Es ist daher davon auszugehen, dass entweder die biologische Aktivität in den

beiden Biofiltern weitgehend höher ist als in einem MBR oder/und dass die Zielstoffe zuerst adsorbiert und anschließend biologisch verarbeitet werden.

Der Basaltfilter kann Diclofenac und Ibuprofen ebenfalls aus dem Medium entfernen. Bei Ibuprofen ist der Prozess zügig. So kann nach drei Tagen im System kein Ibuprofen mehr gemessen werden. Anhand des Konzentrationsverlaufs von Ibuprofen im Referenzsystem ist zu erkennen, dass eine Photodegradation ebenfalls stattfindet, jedoch über eine viel längere Zeit von insgesamt 28 Tagen. Bis zum dritten Tag tritt die Photodegradation im Referenzsystem nur sehr beschränkt ein. Daher ist der biologische Abbau als der wichtigste Faktor bei der Entfernung von Ibuprofen im Basaltfilter zu bewerten.

Die Konzentrationsabnahme von Diclofenac im Basaltfilter ist hingegen viel langsamer. Erst nach vier Wochen Batchbetrieb kann kein Diclofenac mehr im Basaltfiltersystem gemessen werden. Im Referenzsystem bleibt die Konzentration von Diclofenac während des Versuchs konstant. Daher lässt sich die Entfernung von Diclofenac im Basaltfilter ebenfalls auf den biologischen Abbau zurückführen.

Die Konzentration von Carbamazepin sinkt weder im Basaltfiltersystem noch im Referenzsystem und steigt stattdessen sogar in beiden Systemen leicht an. Der Basaltfilter ist daher offensichtlich nicht in der Lage, Carbamazepin abzubauen, wobei der leichte Anstieg nicht genau erklärt werden kann.

Die Konzentrationen von Sulfamethoxazol im Basaltfilter- und Referenzsystem verzeichnen jeweils bis zum ersten und siebten Tag einen Rückgang. Im Referenzsystem lässt sich dieses Phänomen wie bei der Vorbehandlung des Mediums durch eine Photodegradation erklären. Im Basaltfilter tritt jedoch die Konzentrationsabnahme viel eher als im Referenzsystem ein. Hier ist vermutlich der biologische Abbau statt der Photodegradation der Hauptmechanismus. Nach diesem anfänglichen Konzentrationsrückgang von Sulfamethoxazol steigen die Konzentrationen jedoch bis zum 21. Tag in beiden Systemen wieder stetig an, und zwar über die Anfangskonzentration hinaus. Dieses Phänomen erklärt Göbel et al. (2004, 2007) in seinen Untersuchungen. Er beobachtet einen ähnlichen Konzentrationsanstieg von Sulfamethoxazol während der biologischen Behandlungsstufe einer Kläranlage. Er vermutet, dass eine Rücktransformation von N⁴-Acetylsulfamethoxazol, dem Metabolit von Sulfamethoxazol, zurück zu Sulfamethoxazol stattfindet, da gleichzeitig die Konzentration von N⁴-Acetylsulfamethoxazol deutlich zurückgeht.

Sowohl die Konzentrationsverläufe der vier Arzneimittel, als auch die unterschiedlichen Reinigungsleistungen der Filter im Batchbetrieb stimmen mit der Beobachtung während der Vorbehandlung des Mediums überein.

Die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten der Zielsubstanzen über die gesamte Versuchsdauer werden in Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimittel in Aktivkohle-, Braunkohle- und Basaltfilter (Jul. 11 – Aug. 11)

	Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit ($\mu\text{g/L}\cdot\text{h}$)		
Arzneimittel	Aktivkohlefilter	Braunkohlefilter	Basaltfilter
Diclofenac	0,334	0,331	0,030
Ibuprofen	0,335	0,335	0,346
Carbamazepin	0,165	0,165	-0,001
Sulfamethoxazol	0,330	0,331	-0,028

Es ist zu erkennen, dass die Aktivkohle- und Braunkohlefilter ähnliche Entfernungsleistungen aufweisen. Bei den drei Arzneimitteln (Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol) mit den gleichen Anfangskonzentrationen werden vergleichbare durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten sowohl beim Aktivkohle- als auch beim Braunkohlefilter erzielt. Für Ibuprofen liegen sowohl die Anfangskonzentration, als auch die durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit bei der Hälfte der anderen (drei) Zielsubstanzen. Die Entfernungsgeschwindigkeiten der vier Arzneimittel scheinen daher eher konzentrationsabhängig als stoffabhängig zu sein.

In einem darauffolgenden separaten Batchversuch wurde der Aktivkohlefilter mit höheren Konzentrationen von Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol beschickt. Die Konzentrationsverläufe der Zielsubstanzen sind in Abbildung 6-3 dargestellt.

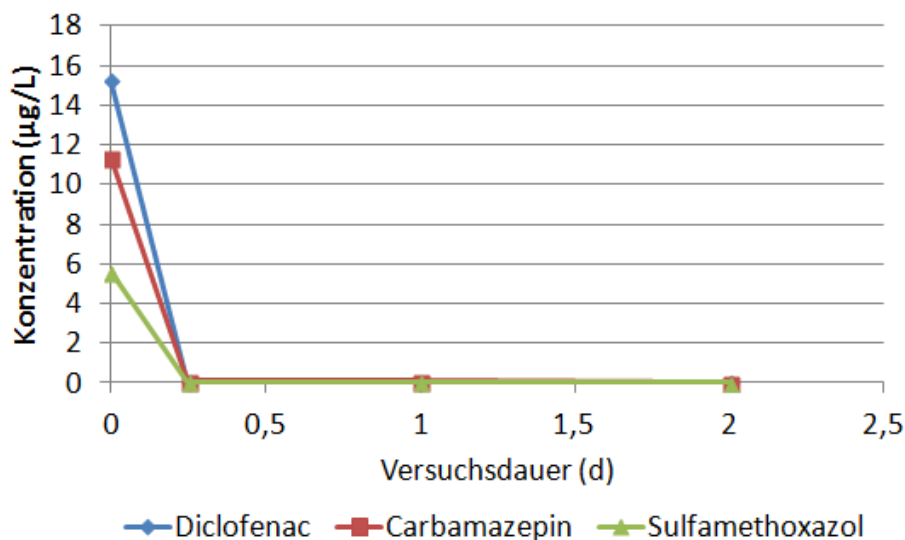


Abbildung 6-3: Entfernung von Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol im Aktivkohlefilter (Jul. 11 – Aug. 11)

Wie aus Abbildung 6-3 ersichtlich ist, werden bereits nach den ersten 6 h alle Zielsubstanzen vollständig entfernt. Die entsprechende Filterkontaktzeit liegt bei ca. 1,5 h. Die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten der Zielsubstanzen werden in Tabelle 6-4 dargestellt. Werden die hier ermittelten Entfernungsgeschwindigkeiten mit denen der vorangegangenen Versuche verglichen, so liegt mutmaßlich bei den ausgewählten Arzneimitteln, ähnlich wie bei MC-LR, eine vergleichbare Abhängigkeit der Entfernungsgeschwindigkeit von der Ausgangskonzentration vor.

Tabelle 6-4: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimitteln im Aktivkohlefilter (Jul. 11 – Aug. 11)

Arzneimittel	Ausgangsskonzentrationen im System ($\mu\text{g/L}$)	Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit ($\mu\text{g/L}\cdot\text{h}$)
Diclofenac	15,29	10,81
Carbamazepin	11,40	7,98
Sulfamethoxazol	5,61	3,92

6.2 Respikingversuche (Jan. 12 – Feb. 12)

Das in den Versuchen eingesetzte Abwasser vom Ablauf KWS, das Arzneimittelrückstände bereits enthält wurde zuerst durch den Aktivkohlefilter behandelt. Die ursprünglichen Konzentrationen der Zielstoffe im Medium und die Konzentrationen im Ablauf des Aktivkohlefilters nach einer Behandlungszeit von drei Tagen sind jeweils in Tabelle 6-5 und Abbildung 6-4 als absolute und prozentuale Werte dargestellt.

Tabelle 6-5: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf KWS vor und nach der Behandlung mit dem Aktivkohlefilter (Jan. 12 – Feb. 12)

		Diclofenac	Ibuprofen	Carbamazepin	Sulfamethoxazol
		$\mu\text{g/L}$			
Im Ablauf KWS		3,1	0,04	2,09	1,26
Nach Behandlung durch Biofilter	Aktivkohle	0,004	0,003	0,02	0,01
	Referenz	1,95	0,01	1,91	1,08

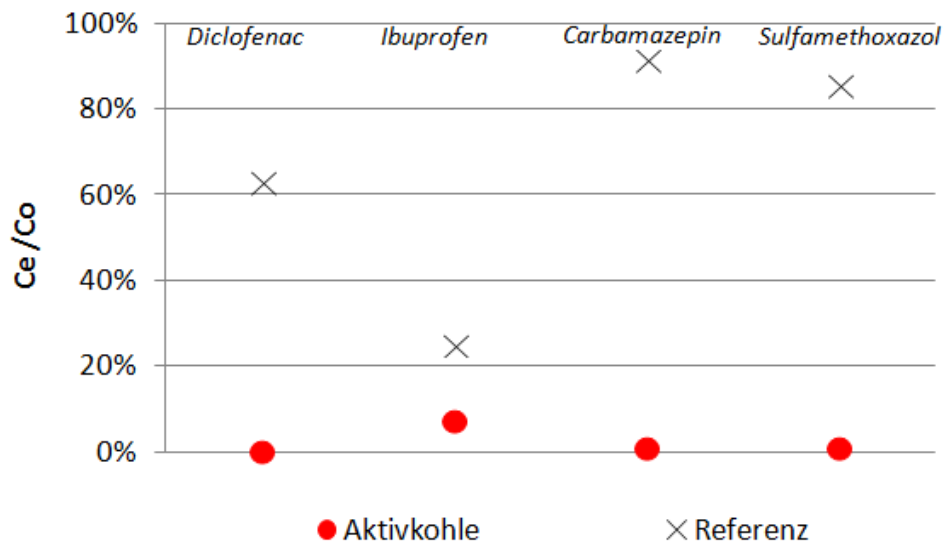
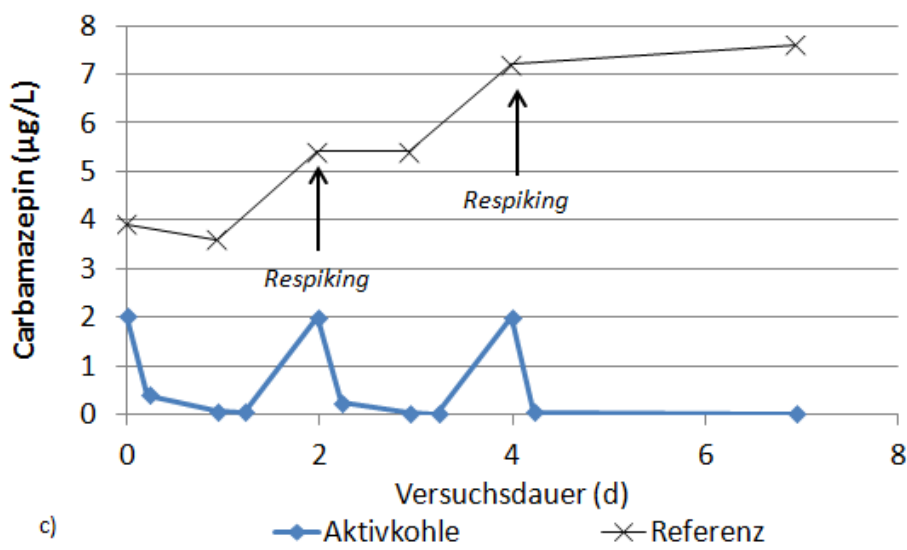
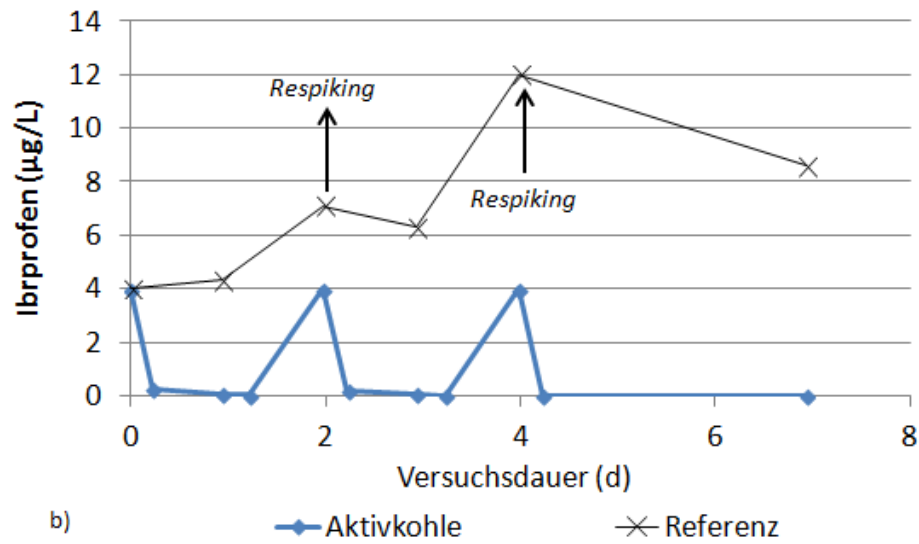
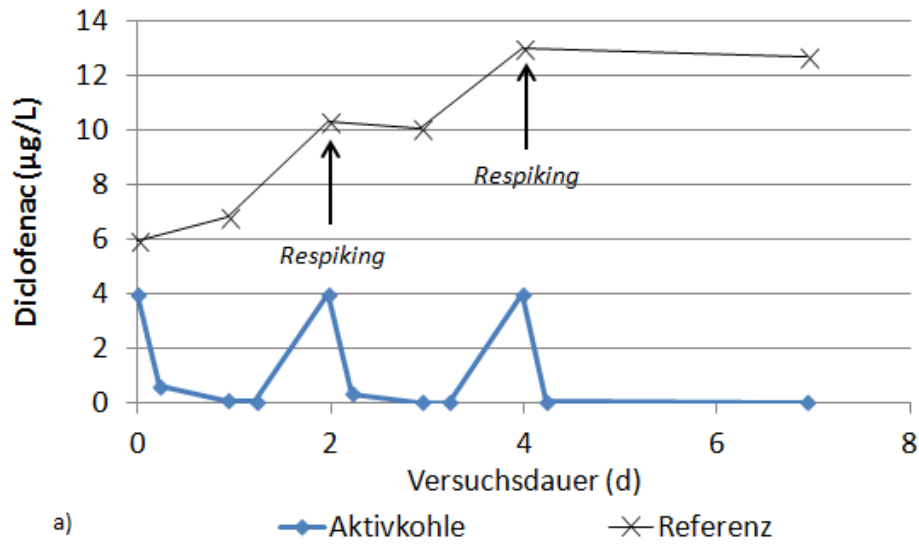


Abbildung 6-4: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf in Prozent der Zulaufkonzentrationen nach der Behandlung mit dem Aktivkohlefilter (Jan. 12 – Feb. 12)

Die Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf KWS sind bis auf Ibuprofen höher als in den Batchversuchen (Jul. 11 - Aug. 11), liegen jedoch weiterhin im für Kläranlagenablauf üblichen Konzentrationsbereich. Ebenso wie in den vorangegangenen Versuchen werden nahezu alle vier Arzneimittelrückstände im Aktivkohlefilter nach einer Vorbehandlungszeit von drei Tagen entfernt. Im Referenzsystem entspricht die Konzentration von Diclofenac nach der Vorbehandlung etwa 60% der Ausgangskonzentration. Ibuprofen wird zu über 70% durch Photodegradation abgebaut. Carbamazepin bleibt im Referenzsystem weitgehend unverändert. Bei diesen drei Zielstoffen werden vergleichbare Ergebnisse wie in den vorangegangenen Versuchen beobachtet. Sulfamethoxazol ist jedoch nach der Vorbehandlung noch zu 85% im Referenzsystem vorhanden, während in den vorangegangenen Versuchen Sulfamethoxazol durch Photodegradation im Referenzsystem weitestgehend abgebaut wird. Mutmaßlich hängt dies mit der höheren Ausgangskonzentration von Sulfamethoxazol in dieser Versuchsreihe im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen zusammen (1,26 µg/L im Vergleich zu 0,35 µg/L), wenn die Abbaugeschwindigkeit durch Photodegradation nicht konzentrationsabhängig ist, sondern eher konstant bleibt.

Nach der Vorbehandlung des Mediums wurden Ibuprofen, Diclofenac und Sulfamethoxazol in Höhe von 4 µg/L und Carbamazepin in Höhe von 2 µg/L in die Aktivkohlefilter- und Referenzsysteme zudosiert. Ein Respiking in gleicher Konzentrationshöhe wurde jeweils zwei und vier Tage nach der ersten Zugabe vorgenommen. Die Filter wurden im Batchmodus für ca. eine Woche betrieben. Die Konzentrationsverläufe der Zielsubstanzen in den beiden Systemen sind in Abbildung 6-5 dargestellt.



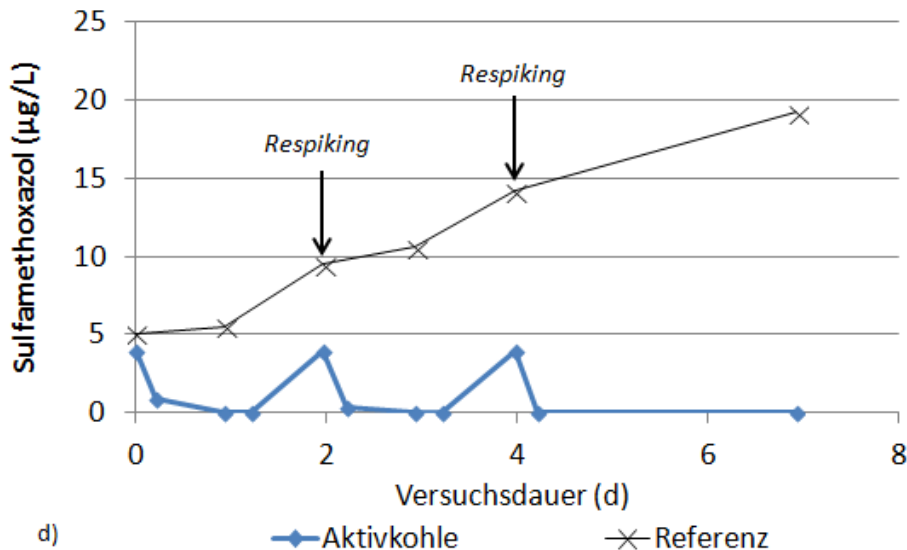


Abbildung 6-5: Entfernung von vier Arzneimitteln im Aktivkohlefilter a) Diclofenac, b) Ibuprofen, c) Carbamazepin, d) Sulfamethoxazol (Versuche Jan. 12 - Feb. 12)

Nach jeder Arzneimittelzugabe werden alle vier Arzneimittel durch den Aktivkohlefilter zügig entfernt. Bereits innerhalb von 6 h nach jeder Zugabe – dies entspricht lediglich einer Filterkontaktzeit von ca. 50 min. – erfolgt bei allen Zielsubstanzen eine 85-prozentige Konzentrationsabnahme.

Wie in den vorangegangenen Versuchen beobachtet, sind auch hier die Konzentrationsverläufe aller Zielsubstanzen nach jeder Arzneimittelzugabe nahezu identisch. Wie bereits diskutiert, ist dies entweder darauf zurückzuführen, dass die beiden Biofilter eine sehr hohe biologische Aktivität aufweisen oder dass die Zielstoffe zuerst adsorbiert und anschließend biologisch verarbeitet werden.

Die wiederholte Zugabe der Zielsubstanzen führt offenbar zu keiner Verzögerung der Entfernung. Es ist somit auszuschließen, dass die Mikroorganismen die Zielsubstanzen zuerst nur speichern und dann über eine längere Zeit verarbeiten, wie es beim biologischen Abbau mancher schwer abbaubaren Substrate im Biofilter vermutet wird. Würde dieser Abbaumechanismus zugrunde liegen, würde der Filter bei mehrfacher Zugabe die Zielsubstanzen zunehmend langsamer verarbeiten können. Eine weitere Differenzierung zwischen einem biologischen Abbau und einer Adsorption kann jedoch anhand dieser Messergebnisse nicht vorgenommen werden.

Der Konzentrationsverlauf im Referenzsystem ist ähnlich wie in den vorangegangenen Versuchen (Jul. 11 – Aug. 11). Diclofenac und Carbamazepin werden nach jeder Zugabe fast ausschließlich akkumuliert. Bei beiden Zielsubstanzen findet keine Entfernung im Referenzsystem statt. Ibuprofen wird zum Teil photooxidativ abgebaut. Für Ibuprofen wird nach dem Respiking jeweils eine Konzentrationsabnahme verzeichnet. Die Konzentration von Sulfamethoxazol nimmt hingegen nach jeder Zugabe zu. So liegt die Konzentration von Sulfamethoxazol am Ende der Versuchsdauer bei einer Ausgangskonzentration von 1,26 µg/L und einer Zugabe von

insgesamt 12 µg/L während des Versuchs bei fast 20 µg/L. Die Erklärung dieses Phänomens ist, wie bereits diskutiert, die Rücktransformation des Metaboliten N⁴-Acetylsulfamethoxazol zu Sulfamethoxazol.

Die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimittel im Aktivkohlefilter nach jeder Arzneimittelzugabe werden in Tabelle 6-6 dargestellt.

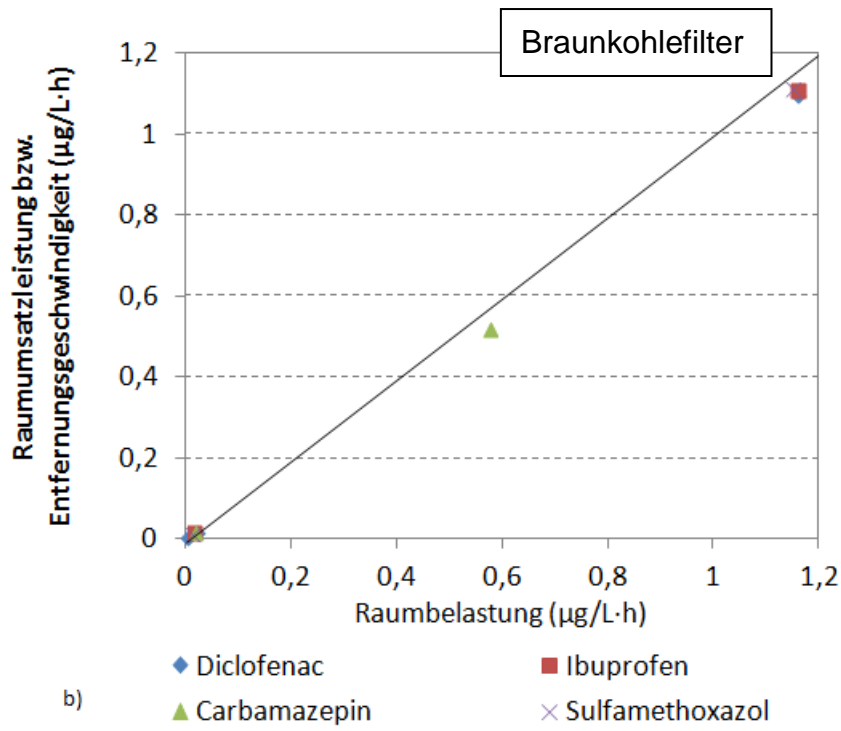
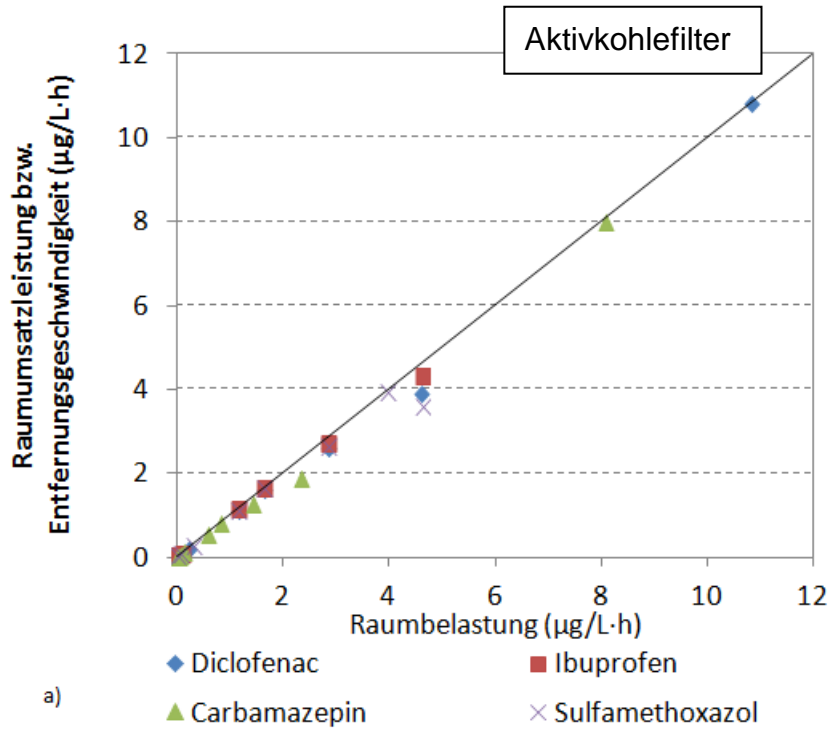
Tabelle 6-6: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimittel im Aktivkohlefiltersystem (Jan. 12 – Feb. 12)

Arzneimittel	Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit (µg/L·h)		
	1. Spiking	2. Spiking	3. Spiking
Diclofenac	1,067	0,729	1,619
Ibuprofen	1,077	0,724	1,641
Carbamazepin	0,531	0,361	0,802
Sulfamethoxazol	1,062	0,727	1,620

Die durchschnittlichen Entfernungsgeschwindigkeiten von Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol weichen nach jedem Spiking nur geringfügig voneinander ab. Wie bereits diskutiert, ist die Entfernungsgeschwindigkeit der vier Arzneimittel mutmaßlich eher konzentrationsabhängig als stoffabhängig.

6.3 Elimination der Arzneimittel in Abhängigkeit von der Raumbelastung

Die Raumumsatzleistung der Zielstoffe in den drei Filtersystemen werden in Abbildung 6-6 den jeweiligen Raumbelastungen gegenübergestellt. Da der Aktivkohlefilter mehr untersucht wurde als der Braunkohle- und Basaltfilter (Abbildung 6-3 und Abbildung 6-5), liegen insgesamt für den Aktivkohlefilter mehr Daten zu den Raumbelastungen und Raumumsatzleistungen vor. Sie liegen zum Teil in einem deutlich höheren Bereich als beim Braunkohle- und Basaltfilter.



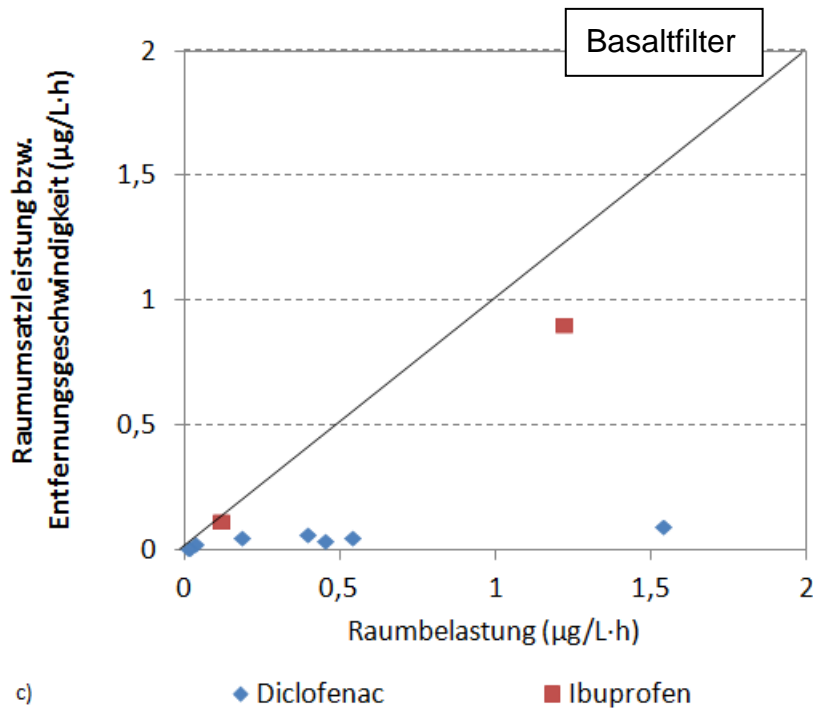


Abbildung 6-6: Raumumsatzleistungen der vier Arzneimittel in Abhängigkeit der Raumbelastungen a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter

Die Raumumsatzleistungen aller vier Zielsubstanzen steigen bei zunehmenden Raumbelastungen an. Beim Basaltfilter werden die Ergebnisse zu Carbamazepin und Sulfamethoxazol nicht abgebildet, da die Konzentrationen der beiden Substanzen während des Versuchsverlaufs aus bereits diskutierten Gründen zunehmen und sich damit rein rechnerisch negative Entfernungsgeschwindigkeiten ergeben.

Im Aktivkohle- und Braunkohlefilter zeigt sich die Entfernungsgeschwindigkeit stark linear abhängig von den Raumbelastungen. Bemerkenswert ist auch, dass sich die Ergebnisse aller vier Zielsubstanzen mit einer Regressionslinie erster Ordnung abbilden lassen. Dies ist jedoch wenig überraschend, da bereits in der bisherigen Diskussion und Bewertung geschlussfolgert werden konnte, dass bezüglich des Entfernungsprozesses im Aktivkohle- und Braunkohlefilter keine Differenzierung zwischen den vier Arzneimitteln zu erkennen ist. Bis zu Raumbelastungen von $10,82 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ für den Aktivkohlefilter und $1,16 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ für den Braunkohlefilter wird auch die maximale Raumumsatzleistung von jeweils $10,82 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ sowie $1,11 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ erreicht.

Die Steigerung der Raumumsatzleistung mit zunehmenden Raumbelastungen ist im Basaltfilter dagegen deutlich langsamer. So liegen die maximalen Raumumsatzleistungen von Diclofenac und Ibuprofen bei $0,09$ und $0,90 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$, wenn der Basaltfilter Raumbelastungen von jeweils $1,54$ und $1,22 \mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ unterliegt. Im Gegensatz zu den Aktivkohle- und Braunkohlefiltern sind beim Basaltfilter klare Unterschiede im Verhalten der Zielsubstanzen zu erkennen.

In Abbildung 6-7 werden die Entfernungsraten der vier Zielsubstanzen in Abhängigkeit von den Raumbelastungen dargestellt. Beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter werden bei Raumbelastungen von bis zu 10,82 bzw. 1,16 $\mu\text{g/L}\cdot\text{h}$ Entfernungsraten von über 80% erreicht. Eine rückläufige Tendenz der Entfernungsraten wird für beide Filter in den jeweiligen untersuchten Bereichen der Raumbelastungen nicht beobachtet. Beim Basaltfilter sinken die Entfernungsraten sowohl von Diclofenac als auch von Ibuprofen bei steigenden Raumbelastungen. Die Tendenz ist jedoch bei Diclofenac viel stärker geprägt als bei Ibuprofen.

7 Untersuchungen zu Mechanismen im Biofilter

Die folgenden Untersuchungen zu den beiden Mechanismen, dem biologischen Abbau und der Adsorption sollen Hinweise auf die Filtermechanismen der 1-Liter Filteranlagen geben. In den Untersuchungen zum Beladungszustand der 1-Liter Filteranlagen (Abschnitt 4) wurde zwar festgestellt, dass die Adsorptionskapazität des Aktivkohle- und Braunkohlefilters stark abgeschwächt war, es lag jedoch kein Beweis vor, dass sie vollständig erschöpft wurde. Zudem wurde eine Regenerierung der Adsorptionskapazität durch die Mikroorganismen vermutet. Die folgende Untersuchungsreihe sollte daher eine quantitative Aussage über die beiden Mechanismen in den Biofiltern geben. Die Untersuchungen zu den Mechanismen im Biofilter wurden mit zwei identischen 0,2-Liter Aktivkohlefiltern, die parallel betrieben wurden, durchgeführt. Das Aktivkohlematerial der beiden 0,2-Liter Aktivkohlefilter wurde auf die gleich Art und Weise vorbehandelt wie die 1-Liter Filter. Es wurde vor Beginn der Versuche im Ablaufgerinne des KWS für zwei Monate überströmt, um die Adsorptionskapazität zu reduzieren und die biologische Aktivität zu entwickeln (siehe Abschnitt 3.4.2). Nachdem die Filter im Labor errichtet wurden, wurde ein Filter sterilisiert. Da der sterilisierte Filter seine biologische Aktivität verliert, ist die Entfernung von Zielstoffen grundsätzlich auf die Adsorption zurückzuführen, während im nicht sterilisierten Filter beide Mechanismen, der biologische Abbau und die Adsorption ablaufen. Durch den Vergleich der Reinigungsleistungen von beiden Filtern lassen sich daher Aussagen treffen, ob und inwiefern sich die beiden Mechanismen auf die Entfernung von Zielstoffen im Biofilter auswirken.

Die Leistungen der beiden Filter bezüglich der CSB-Entfernung vor der Sterilisation des einen Filters werden in Abbildung 7-1 dargestellt. Die beiden Aktivkohlefilter verhalten sich nahezu identisch.

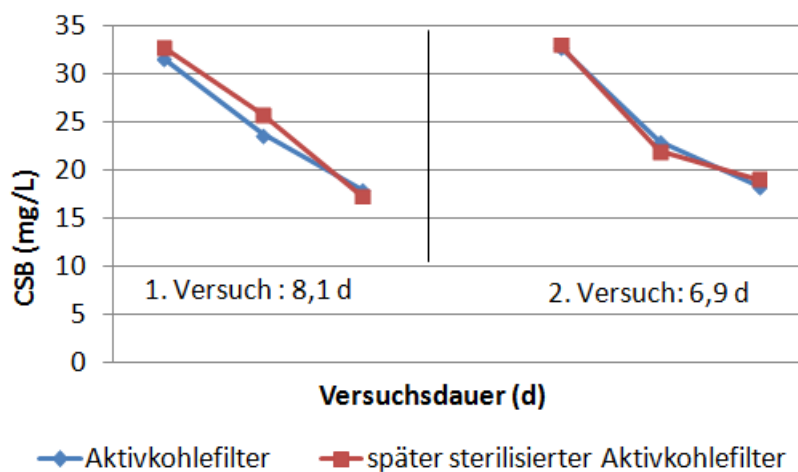


Abbildung 7-1: CSB-Entfernung beider Aktivkohlefilter vor der Sterilisierung eines Filters.

7.1 Auswahl des Sterilisationsverfahrens

Die Sterilisation kann generell physikalisch oder chemisch erfolgen. Laut Hirsch-Kauffmann und Schweiger (2006) sind die folgenden physikalischen und chemischen Mittel zu nennen.

Physikalische Mittel:

- Autoklavierung mit feuchter Hitze
- Sterilisation mit trockener Hitze
- Pasteurisierung
- Membranfiltration mit kleiner Porengröße
- Bestrahlung: Röntgen- und γ -Strahlen, UV

Chemische Mittel:

- Detergenzien
- Alkylanzien: Formaldehyd, Glutaraldehyd
- Phenole
- Alkohole: Isopropanol, Ethanol
- Oxidationsmittel: Jod, Chlor, Hypochlorid, H_2O_2
- Schwermetallionen: Silber, Kupfer, Quecksilber

Das Verfahren zur Sterilisierung des Biofilters sollte möglichst effektiv und leicht handhabbar sein, keine übermäßig hohen Sicherheitsmaßnahmen erfordern und außerdem keinen Einfluss auf den Beladungszustand der Filtermaterialien haben. Werden alle diese Voraussetzungen berücksichtigt, so stellt sich die chemische Sterilisation mit Schwermetallionen (Silber oder Kupfer) als die geeignetste Methode heraus.

In der Literatur lassen sich viele verschiedene Angaben zu Wirkkonzentrationen von Silber und Kupfer für eine bakterielle Hemmung finden. Je nach erzieltm Effekt und untersuchten Medien sowie Bakterienstämmen können die angegebenen Wirkkonzentrationen, insbesondere bei der Kupferinhibition, sehr weit voneinander liegen. Adaskavek und Hine (1985) haben z.B. für die kupferempfindlichen Arizonastämme Inhibitionskonzentrationen von 28 mg/L und für die kupferresistenten Mexikostämme von über 1800 mg/L bestimmt. Zevenhuizen et al. (1979) haben in ihrer Arbeit auch schon bei den kupferempfindlichen *Klebsiella aerogenes* Inhibitionskonzentration von unter 0,1 mg/L festgestellt. Zur Inhibition von Mikroorganismen im Abwasser untersuchten und bestimmten Ochoa-Herrera et al. (2011) für denitrifizierende Bakterien, aerob heterotrophe Mikroorganismen und Nitrifikanten jeweils IC_{50} -Werte von 0,95, 4,6 und 26,5 mg Cu/L. Im Vergleich zu Kupfer sind die angegebenen Inhibitionskonzentrationen von Silber relativ eng begrenzt. Choi et al. (2008) sowie Hoffman und Hendrix (1976) haben in ihren Untersuchungen jeweils bei Nitrifikanten und relativ silberbeständigen *Thiobacillus ferrooxidans* eine Inhibitionskonzentration von ca. 1 mg/L festgestellt. In der Untersuchung von Mittal und Goel (2010) zur Inhibition von Mikroorganismen aus Molkereiabwasser mit beiden Schwermetallen hat sich ebenfalls gezeigt, dass Silber

bereits ab der niedrigen Konzentration von 0,2 mmol/L bakterielle Hemmung hervorruft, während Kupfer die Inhibition erst ab einer viel höheren Konzentration von 4,0 mmol/L auslöst.

Um die Auswahl zwischen Silber und Kupfer zu treffen sowie die genaue Inhibitionskonzentration zu ermitteln, wurden zwei BSB-Hemmungstests jeweils mit AgNO_3 und CuSO_4 durchgeführt. In Anlehnung an Mittal und Goel (2010) wird AgNO_3 in wirksamen Konzentrationen von 0,2, 0,6 und 1 mmol/L dem Abwasser des KWS zugegeben. Die getesteten Konzentrationen von CuSO_4 betragen 0,1, 0,3 und 0,6 mmol/L. Da Silber mit Chlorid unlösliche Produkte bildet, muss zusätzlich AgNO_3 im 1:1 Verhältnis zu der Chloridkonzentration zugegeben werden. Diese Menge an AgNO_3 fällt mit Chlorid aus und wird nicht wirksam. In einem BSB₅-Test wird der BSB₅-Wert bzw. der Sauerstoffverbrauch des mit dem Sterilisationsmittel zugesetzten Abwassers innerhalb von fünf Tagen gemessen. Sollte die bakterielle Aktivität durch das Sterilisationsmittel gehemmt sein, so lässt sich ein BSB-Wert bzw. Sauerstoffverbrauch gegen Null messen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass bereits ab einer wirksamen Ag-Zugabe von 0,2 mmol/L eine vollständige Inhibition der bakteriellen Aktivität auftritt, während bis zu einer Cu-Zugabe von 0,6 mmol/L die biologische Aktivität immer noch nicht komplett gehemmt wird. Daher wird Silber als Sterilisationsmittel eingesetzt. Um den Biofilter sicher zu sterilisieren, wird eine hohe wirksame Ag-Zugabe von 0,6 mmol/L gewählt.

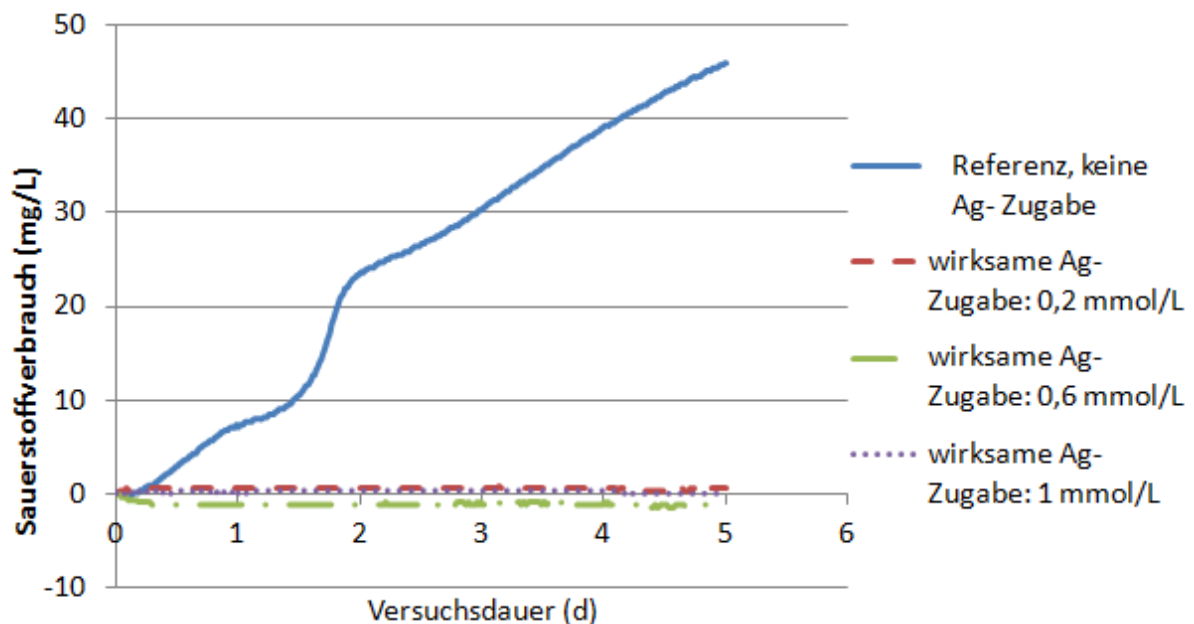


Abbildung 7-2: BSB-Hemmungstest mit verschiedenen Ag-Konzentrationen im Abwasser

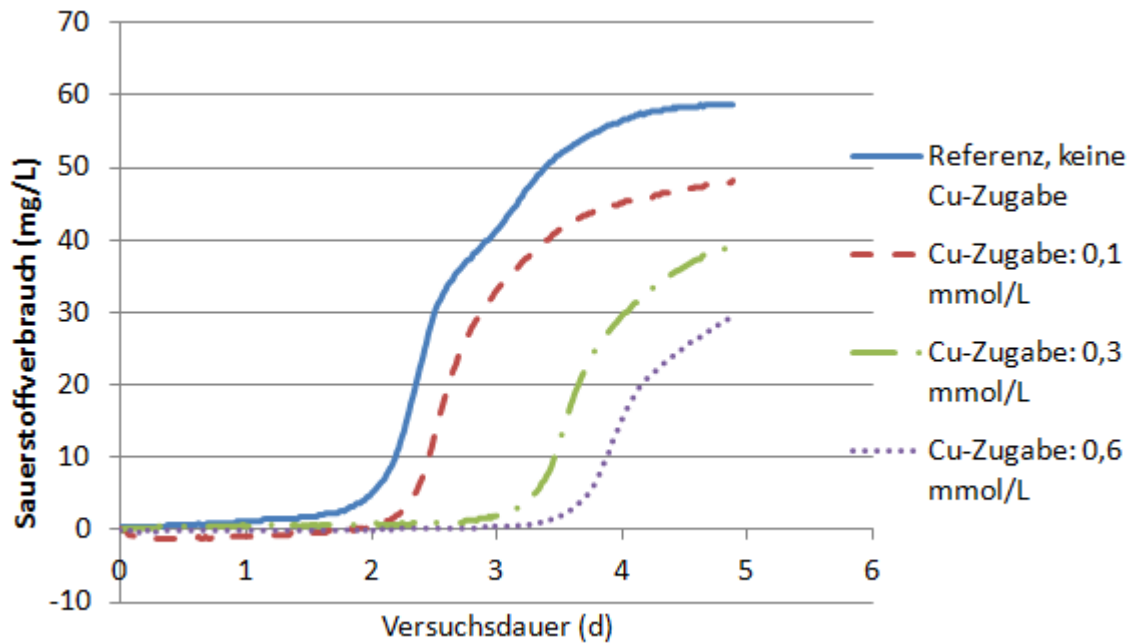


Abbildung 7-3: BSB-Hemmungstest mit verschiedenen Cu-Konzentrationen im Abwasser

7.2 Filterversuch

In der Untersuchung zu den Mechanismen im Biofilter wurden beide Filter im Batchbetrieb mit 9,5 L Abwasser vom Ablauf des KWS über eine Versuchsdauer von 9 Tagen beschickt. Für einen Filter wurde AgNO_3 in der wirksamen Konzentration von 0,6 mmol/L dem Medium zugegeben, so dass der Filter sterilisiert wurde. Das mit Silbernitrat versetzte Medium wurde vorher durch eine Membran filtriert, um das ausgefällte Silberchlorid zu entfernen.

In Abbildung 7-4 ist die Entfernung von CSB in beiden Filtern dargestellt. Beim zuletzt gemessenen CSB_f -Wert wird ein abrupter Anstieg verzeichnet, wodurch der Ablaufwert höher als der Zulaufwert liegt. Da dies keine plausible Erklärung findet und wahrscheinlich durch Messfehler entstanden ist, wird dieser Wert verworfen.

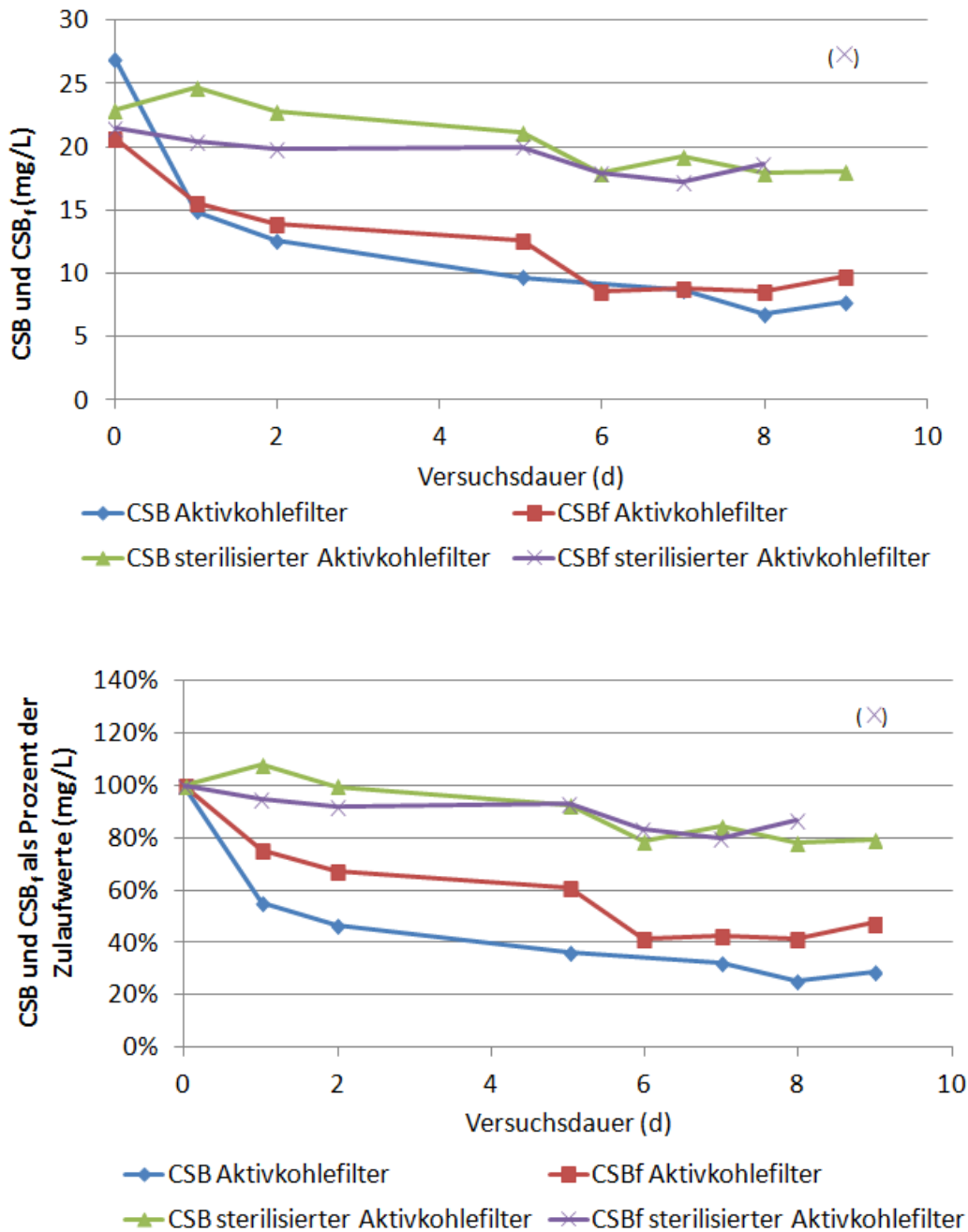


Abbildung 7-4: CSB-Entfernung in biologisch aktiven und sterilisierten Aktivkohlefiltern in absoluten und prozentualen Werten

Die beiden Aktivkohlefilter weisen deutliche Leistungsunterschiede auf. Die Entfernungsraten des gesamten und gelösten CSB in den beiden Filtern zu der jeweiligen Versuchszeit sind in Tabelle 7-1 gegenübergestellt. Im biologisch aktiven Filter geschieht die Entfernung des gesamten und gelösten CSB zu Beginn des Versuchs am schnellsten und verlangsamt sich mit fortschreitender Versuchszeit. Insgesamt wird durch den biologisch aktiven Filter 71,2% des gesamten CSB und 52,6% des gelösten CSB nach einer Versuchsdauer von 9 Tagen eliminiert. Der sterilisierte Filter ist zwar biologisch inaktiviert, weist allerdings immer noch eine

geringe Elimination von CSB auf. Der gesamte sowie der gelöste CSB wird jeweils um 21,0% sowie 13,5% reduziert. Diese Elimination von CSB im sterilisierten Filter ist auf die Adsorption zurückzuführen. Diese Adsorptionskapazität des Aktivkohlefilters ist entweder noch nicht vollständig erschöpft oder sie wird durch Mikroorganismen regeneriert, indem Mikroorganismen die adsorbierten Stoffe umsetzen und somit Adsorptionskapazität freisetzen. Eine weitere Differenzierung kann im Rahmen dieser Untersuchung allerdings nicht vorgenommen werden.

Tabelle 7-1: Gegenüberstellung der CSB-Entfernungsraten des biologisch aktiven und des sterilisierten Filters

Versuchsdauer (d)	Filterkontaktzeit (h)	CSB- Entfernungsraten (%)		CSB _f - Entfernungsraten (%)	
		biologisch aktiver Filter	sterilisierter Filter	biologisch aktiver Filter	sterilisierter Filter
1	0,5	44,6	-7,9	24,6	5,1
2	1,0	53,2	0,4	32,9	7,9
5	2,5	64,0	7,4	39,1	7,0
6	3,0	-	21,4	58,4	16,7
7	3,5	67,8	15,7	57,2	20,0
8	4,0	74,9	21,8	58,6	13,5
9	4,5	71,2	21,0	52,6	-

Für die Quantifizierung der adsorptiv und biologisch eliminierten Anteile von CSB im Biofilter soll der Parameter des gelösten CSB herangezogen werden. Da die Ausgangswerte von CSB_f für beide Filter nahezu gleich sind, lässt sich somit die Reduzierung von gelöstem CSB durch beide Filter miteinander vergleichen. Es wird davon ausgegangen, dass die Mengen des adsorptiv entfernten CSB_f in beiden Filtern gleichgesetzt werden können. Die CSB_f-Menge, die durch den biologisch aktiven Filter mehr als durch den sterilisierten Filter entfernt wird, wird dem biologischen Abbau zugeschrieben. Somit lassen sich die Anteile des adsorptiv und biologisch entfernten CSB_f im biologisch aktiven Filter zu verschiedenen Versuchszeiten ermitteln (Tabelle 7-2). Die Entfernung des gelösten CSB ist im Mittel zu 75% auf den biologischen Abbau und zu 25% auf die noch vorhandene Adsorption zurückzuführen. Der biologische Abbau spielt insofern eine deutlich größere Rolle als die Adsorption im Aktivkohle- und Braunkohlefilter (1-Liter Filteranlagen).

Tabelle 7-2: Adsorptiv und biologisch entfernte Anteile an CSB_f im Biofilter

Versuchsdauer (d)	Filterkontaktzeit (h)	adsorptiv entfernter Anteil (%)	biologisch abgebauter Anteil (%)
1	0,5	20,8	79,2
2	1,0	24,1	75,9
5	2,5	17,8	82,2
6	3,0	28,7	71,3
7	3,5	34,9	65,1
8	4,0	23,0	77,0
durchschnittlich		24,8	75,2

8 Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der Biofiltration zur Entfernung von Arzneimittelrückständen

Bei der Nachrüstung einer Kläranlage oder eines Wasserwerks zur Entfernung von Arzneimittelrückständen oder MC-LR spielt der wirtschaftliche Aspekt bei der Verfahrensauswahl selbstverständlich eine große Rolle. Es ist daher von Interesse, eine systematische Ermittlung der investitionsabhängigen Kosten und Betriebskosten zur Umsetzung des Biofiltrationsverfahrens für die oben genannten Einsatzbereiche durchzuführen. Die Kosten des Biofiltrationsverfahrens sollen vor allem mit den Kosten solcher Verfahren verglichen werden, die bereits für die Entfernung von Arzneimittelrückständen oder MC-LR in der Praxis umgesetzt worden sind, um die Wettbewerbsfähigkeit des Biofiltrationsverfahrens zu bewerten. In der Praxis der Trinkwasseraufbereitung ist bisher noch keine Verfahrensstufe bekannt, die explizit auf die Entfernung von MC-LR abzielt. Hingegen werden zurzeit immer mehr Kläranlagen in Deutschland und in der Schweiz zur Elimination von Arzneimittelrückständen nachgerüstet. Es ist daher sinnvoller, den wirtschaftlichen Aspekt des Biofiltrationsverfahrens für den Einsatzbereich der Entfernung von Arzneimittelrückständen aus dem Abwasser zu betrachten.

Im Folgenden werden investitionsabhängige Kosten, Betriebs- und Jahreskosten des Biofiltrationsverfahrens und zwei weiterer ausgewählter Verfahren zur Entfernung von Arzneimittelrückständen für verschiedene Anlagengrößen ermittelt und gegenübergestellt.

8.1 Auswahl von Verfahren zur Entfernung von Arzneimittelrückständen im Abwasser

Insgesamt werden drei Verfahren betrachtet: das Verfahren der Biofiltration mit Aktivkohle als Filtermaterial (BAK), das Adsorptionsverfahren mit PAK und das Adsorptionsverfahren mit GAK. Die Verfahren mit PAK und GAK werden aus folgenden Überlegungen zum Vergleich mit dem BAK-Verfahren ausgewählt:

1. In allen drei Verfahren kommt Aktivkohle zum Einsatz, mit dem Schwerpunkt auf zwei verschiedenen Mechanismen.
2. GAK- und BAK-Verfahren sind im Aufbau ähnlich und unterscheiden sich letztendlich nur durch die Betriebsweise.
3. Das PAK-Verfahren ist in Deutschland das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Behandlung von Arzneimittelrückständen im Abwasser. Daher dient das Verfahren im Kostenvergleich als eine gute Referenz für die Bewertung sowohl des BAK- als auch des GAK-Verfahrens.

Die Verfahren der GAK- und BAK-Filtration werden ähnlich gestaltet und können mit dem gleichen Verfahrensschema in Abbildung 8-1 dargestellt werden.

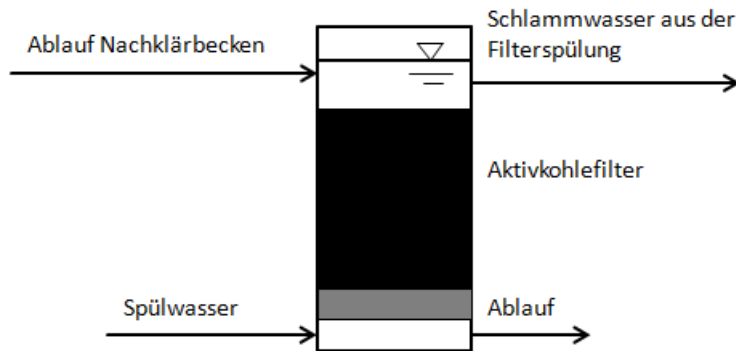


Abbildung 8-1: Verfahrensschema des GAK- und BAK-Verfahrens

Das Verfahren der PAK-Adsorption kann in verschiedenen Varianten umgesetzt werden. Metzger (2010) nennt drei Verfahrensvarianten:

1. PAK in einer adsorptiven Reinigungsstufe mit separater Reaktions- und Sedimentationsstufe sowie anschließender Filtration
2. PAK im Zulauf einer Filtrationsstufe
3. PAK direkt in das Belebungsbecken

Gewählt wird die erste Variante in Anlehnung an das implementierte Verfahren auf der Kläranlage Steinhäule, Neu-Ulm. Das Verfahrensschema wird in Abbildung 8-2 dargestellt. Als Vorteile dieser Verfahrensvariante nennt Metzger (2010) den niedrigen PAK-Verbrauch und die stabilen Reinigungsergebnisse. Darüber hinaus liegt bereits eine auf dieser Verfahrensvariante basierende systematische Kostenanalyse von Mertsch et al. (2013) vor, so dass die Plausibilität der hier ermittelten Kosten mit denen von Mertsch et al. (2013) verglichen werden kann.

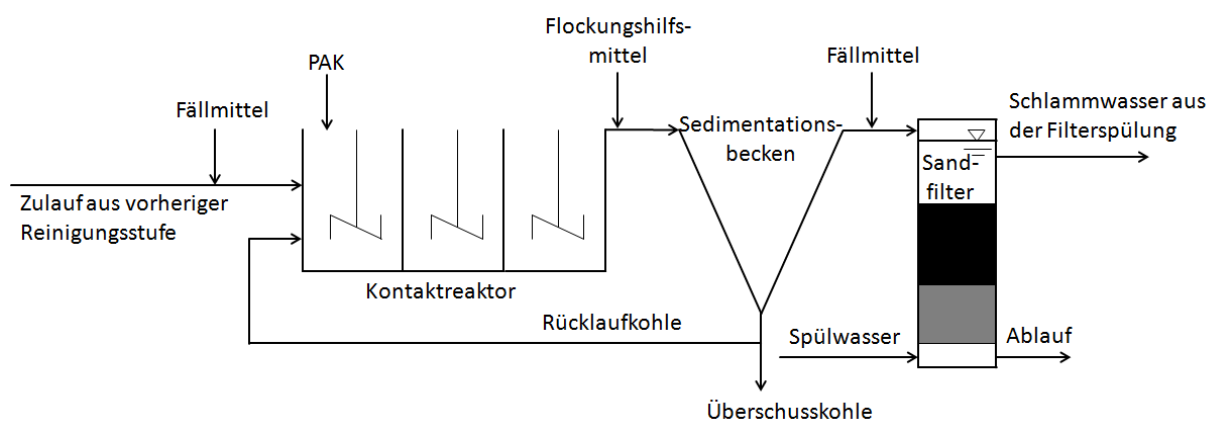


Abbildung 8-2: Verfahrensschema des PAK-Verfahrens mit anschließender Sandfiltration, modifiziert nach Metzger et al. (2010)

8.2 Ansätze zur Dimensionierung der nachgeschalteten Stufe zur Entfernung von Arzneimittelrückständen mit den ausgewählten Verfahren

8.2.1 Adsorptionsverfahren mit PAK

Die wesentlichen Größen zur Dimensionierung und zum Betrieb der Adsorptionsstufe mit PAK sind

1. Die hydraulische Aufenthaltszeit, jeweils im Kontaktreaktor und im Sedimentationsbecken,
2. Die Filtergeschwindigkeit oder Filterkontaktzeit sowie Filterhöhe,
3. Die Zugabemenge von PAK.

Die hydraulische Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor wird in den bisher realisierten Anlagen meistens zwischen 20 und 60 min gewählt. Metzger (2008) hat in seiner Untersuchung festgestellt, dass eine Erhöhung der Aufenthaltszeit von 20 auf 60 min bei der Entfernung von DOC und nicht-ionischen Röntgenkontrastmitteln zu einer geringen oder keiner Verbesserung führt. Metzger (2008) wies allerdings auf zwei Arbeiten von Dehm (2005) und Fromm (2007) hin, die zeigten, dass eine Erhöhung des Zuflusses ein deutliches Absinken des TS-Gehalts im Kontaktreaktor zur Folge hat. Daher wurde empfohlen, die Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor nicht zu kurz zu wählen.

Zur Bemessung des Sedimentationsbeckens empfiehlt Metzger (2008) die gleiche Vorgehensweise wie für die Bemessung eines Nachklärbeckens nach dem DWA-Regelwerk A-131, wobei die Speicherzone kleiner dimensioniert werden kann. Als minimale Aufenthaltszeit sollte nach Metzger (2008) zwei Stunden für den Bemessungszufluss nicht unterschritten werden.

Die Filtergeschwindigkeit gilt meistens als die Bemessungsgröße für eine Filteranlage. Menzel (1997) empfiehlt eine Filtergeschwindigkeit beim Trockenwetterzufluss von 5 m/h. Laut Rößler (2007) führt eine zu hohe Filtergeschwindigkeit zu einer verschlechterten Ablaufqualität. Daher sollte die maximale Filtergeschwindigkeit 12 m/h nicht überschreiten.

Die Zugabemenge von PAK wird in vielen Untersuchungen zwischen 10 und 20 mg/L gewählt. Diese Zugabemenge hat sich auch bei den bisher realisierten Pilotanlagen bewährt.

Der für die Dimensionierung der Bauwerke maßgebende Trockenwetterzufluss wird auf 150 L/EW·d angesetzt. Der für den Betriebsmittelverbrauch maßgebende jährliche durchschnittliche Abwasseranfall wird mit 200 L/EW·d eingeschätzt.

Zusammenfassend werden für die Auslegung und den Betrieb der Adsorptionsstufe mit PAK und die darauf basierende Kostenrechnung folgende Parameter gewählt:

Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor bei Trockenwetter: 60 min

Aufenthaltszeit im Sedimentationsbecken bei Trockenwetter:	4 h
Filtergeschwindigkeit bei Trockenwetter:	6 m/h
Zugabemenge PAK:	10 oder 20 mg/L
Trockenwetterzufluss:	150 L/EW·d
jährlicher durchschnittlicher Abwasseranfall:	200 L/EW·d

Die hier gewählten Bemessungsgrößen lehnen sich an die Bemessungsgrößen der Kläranlage Steinhäule, Neu-Ulm an. Wie bereits erläutert, lässt sich dadurch die Plausibilität der hier ermittelten Kosten mit den Kostenangaben von Mertsch et al. (2013) vergleichen, da die Kostenanalyse von Mertsch et al. (2013) auf dem Steinhäule-Verfahren basiert.

8.2.2 Adsorptionsverfahren mit GAK

Als typische Bemessungsparameter für Aktivkohlefilter in der Abwasserreinigung nennt Pinnekamp et al. (2010) folgende wesentlichen Angaben nach Sontheimer et al. (1988) sowie Metcalf & Eddy (2003):

Kontaktzeit im Porenraum:	10 – 30 min
Filterfläche:	5 – 30 m ²
Filterbetthöhe:	1,8 – 4 m
Filtergeschwindigkeit:	5 – 15 m/h

Zur Entfernung von Arzneimittelrückständen mit dem GAK-Filter liegen allerdings noch keine festen Ansätze für die Bemessung und den Betrieb vor, da bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden sind und zwischen den Ergebnissen eine Diskrepanz vorliegt. Diese Diskrepanz bezieht sich in erster Linie auf die optimale hydraulische Aufenthaltszeit im Filter und das erzielbare Austauschvolumen bis zum Filterdurchbruch, wobei auch das Kriterium für einen Filterdurchbruch unterschiedlich definiert wurde. Halbtechnische Versuche führten vor allem Fahlenkamp et al. (2008), Nowotny (2008) und Stowa (2009a, 2009b) durch. In deren Versuchen wurden unterschiedliche hydraulische Aufenthaltszeiten zwischen 5 und 24 min gewählt. Bezüglich des Austauschvolumens errechnet Fahlenkamp et al. (2008) den Faktor 17.000 für einen Durchbruch von Carbamazepin und 28.000 für einen Durchbruch von Phenazon. Stowa (2009a, 2009b) gibt an, dass für die dort betrachteten pharmazeutischen Rückstände und Pestizide ein Filterdurchbruch nach einem 13.000- bis 14.000-fachen Austauschvolumen zustande kam. Es ist offenbar schwierig, aus den verschiedenen Ergebnissen plausible Bemessungsgrößen festzulegen.

Die bisher einzigen Untersuchungen im technischen Maßstab sind, wurden an den Kläranlagen Obere Lutter und Düren-Merken durchgeführt (Nahrstedt, 2012). Auf der Kläranlage Obere Lutter wurden zwei Filter jeweils mit einer Aufenthaltszeit von 75

und 15 min betrieben. Gemessen an zwei Filterabbruchskriterien, der Erschöpfung der CSB-Elimination und der Unterschreitung der 80%-Elimination von Carbamazepin, konnte bei beiden Filtern das 7.000- bis 10.000-fache Austauschvolumen erreicht werden. Auf der Kläranlage Düren-Merken wurden zwei Filter jeweils mit Aufenthaltszeiten (in der Aktivkohleschicht) von 7 und 13 min betrieben. Mit den gleichen Filterabbruchskriterien konnten beide Filteranlagen jeweils das 900- und das 4.200-fache Austauschvolumen erreichen. Dieses Austauschvolumen ist viel geringer als in den Anlagen Obere Lutter und lassen sich wahrscheinlich mit den kürzeren Aufenthaltszeiten erklären.

Aufgrund der praxisnahen Untersuchungen auf der Kläranlage Obere Lutter und der besser gewählten Aufenthaltszeiten im Gegensatz zur Anlage Düren-Merken werden die Parameter zur Auslegung und zum Betrieb der Adsorptionsstufe mit dem GAK-Filter in Anlehnung an die Anlage Obere Lutter gewählt. Die maßgebenden Abwassermengen sind dem Abschnitt 8.2.1 zu entnehmen.

Filtergeschwindigkeit bei Trockenwetter:	2, 5 oder 10 m/h
Entsprechende hydraulische Aufenthaltszeit:	75, 30 oder 15 min
Filterbetthöhe:	2,5 m
Austauschvolumen des Filters bis zum Filterdurchbruch:	9.000-fach

8.2.3 Filtration mit BAK

Wie bereits im Abschnitt 2.3.6.4 erläutert, liegen bisher nur wenige Arbeiten vor, die die Entfernung von Arzneimitteln durch Biofiltration im Labor- oder halbertechnischen Maßstab untersucht haben. Anlagen im technischen Maßstab sind nicht bekannt.

Ähnlich wie bei der GAK-Filtration ist die hydraulische Aufenthaltszeit im Filter die entscheidende Bemessungsgröße. Ergebnisse aus eigenen Untersuchungen zeigen, dass bei den vier Zielstoffen Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin und Sulfamethoxazol Aufenthaltszeiten von 1 bis 2 h im Aktivkohlefilter ausreichend sind, um eine 80%-Elimination zu erzielen. In den Untersuchungen von Weemaes et al. (2011) und Meda (2012) wurden die Biofilter auch mit kürzeren Aufenthaltszeiten betrieben. Weemaes et al. (2011) erreichte bei einer Aufenthaltszeit von 26 min bei allen Zielstoffen mit Ausnahme von Diatrioat Eliminationsraten zwischen 70 und 100%. Meda (2012) konnte auch bei sechs Zielstoffen, mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel Diatrioat und Iopromid, Eliminationsraten von 67 bis 95% erreichen. Dabei wurde der Filter mit einer hydraulischen Aufenthaltszeit zwischen 27 und 85 min betrieben. Da jedoch die Filter in den beiden Untersuchungen von Weemaes et al. (2011) und Meda (2012) neu eingesetzt wurden, müssten die Filter in der Anfangsphase noch als adsorptive GAK-Filter gewirkt haben. Damit wäre die jeweilige Reinigungsleistung eventuell auch erreicht, auch wenn die Aufenthaltszeiten relativ kurz waren. Daher wird für die Dimensionierung der BAK-Anlage in Anlehnung an eigene Untersuchungen zwei Aufenthaltszeiten von 1,25 und 2h gewählt. Zudem wird angesetzt, dass die BAK-Anlage die Zielstoffe letztendlich biologisch abbaut und

somit keinen „Durchbruch“ wie im Fall einer GAK-Anlage hat. Für den Materialverlust wird angenommen, dass pro Jahr 5% der Aktivkohle kompensiert werden muss. Die maßgebenden Abwassermengen sind dem Abschnitt 8.2.1 zu entnehmen. Insgesamt werden die für die Auslegung der BAK-Anlage relevanten Größen wie folgt zusammengefasst:

Filtergeschwindigkeit bei Trockenwetter:	1,25 oder 2 m/h
Entsprechende hydraulische Aufenthaltszeit:	2 oder 1,25 h
Filterbetthöhe:	2,5 m
Materialverlust:	5% von Aktivkohle pro Jahr

8.3 Ansätze zur Berechnung von Investitions- und Betriebskosten

8.3.1 Investitionsabhängige Kosten

Die durch Aufrüstung einer Kläranlage zur Entfernung von Arzneimittelrückständen entstehenden Kosten lassen sich in investitionsabhängigen Kosten und Betriebskosten aufteilen. Die investitionsabhängigen Kosten bestehen aus:

- Kosten für die Bautechnik
- Kosten für die Maschinenteknik und
- Kosten für die Elektro-, Mess-, Steuer- und Regelungstechnik (EMSR)

Zur Ermittlung der investitionsabhängigen Kosten werden die Kostenansätze von Günthert und Reicherter (2001) herangezogen. Günthert und Reicherter gliederten die investitionsabhängigen Kosten einer Kläranlage nach Gewerken. Zu den Kosten der einzelnen Gewerke werden alle Kosten bis zum nächsten Gewerk addiert. Darunter fallen Kosten für Bautechnik, Maschinenteknik, Erdarbeiten, Wasserhaltung, Spundwand, Rohrleitungen und sonstiges an. Kosten für EMSR werden nicht zu den jeweiligen Gewerken addiert, sondern separat erfasst.

Die in den drei Verfahrensvarianten benötigten Bauwerke sind Kontaktreaktoren, Sedimentationsbecken und Filteranlagen. Zu Sedimentationsbecken und Filteranlagen werden Kostenkurven und -modelle direkt von Günthert und Reicherter (2001) angegeben. Zu Kontaktreaktoren liegen keine direkten Angaben vor, da Kontaktreaktoren für Fällung und Flockung selten in der Abwasserreinigung, sondern eher in der Trinkwasseraufbereitung vorkommen. Da jedoch die bauliche Konstruktion und die Maschinenteile eines Kontaktreaktors mit denen eines Belebungsbeckens zum Großteil vergleichbar sind, wird hier das Kostenmodell des Belebungsbeckens herangezogen. Somit ergeben sich folgende Kostenmodelle für die jeweiligen Bauwerke. Die daraus ermittelten Kosten verstehen sich als Nettopreise auf dem Preisstand des Jahres 1999.

$$I_{B+M, \text{Kontaktreaktor}} = 4506,5 \cdot V_{\text{Kontaktreaktor}}^{(-0,3338)}$$

$$I_{B+M, \text{Sedimentationsbecken}} = 7822,4 \cdot V_{\text{Sedimentationsbecken}}^{(-0,4206)}$$

$$I_{B+M, \text{Filter}} = 376.555 \cdot A_{\text{Filter}}^{(-0,5269)}$$

mit

I_{B+M} : spezifische investitionsabhängige Kosten für Bau- und Maschinentechnik des entsprechenden Gewerks in €/m³ oder €/m²

$V_{\text{Kontaktreaktor}}$: Volumen des Kontaktreaktors in m³

$V_{\text{Sedimentationsbecken}}$: Volumen des Sedimentationsbeckens in m³

A_{Filter} : Fläche der Filteranlage in m²

Die Kostenmodelle gelten allerdings nur für die Bauwerksgrößen, welche in der Kostenanalyse erfasst sind und sollen nicht extrapoliert werden. Die für die Kostenmodelle gültigen Bauwerksgrößen sind:

$V_{\text{Kontaktreaktor}}$: 500 bis 10.000 m³

$V_{\text{Sedimentationsbecken}}$: 200 bis 2.500 m³

A_{Filter} : 80 bis 160 m²

Bei größeren Bauwerken werden die spezifischen investitionsabhängigen Kosten der für das Kostenmodell höchsten gültigen Bauwerksgröße herangezogen. Damit wird auch vermieden, dass bei besonders großen Bauwerken rechnerisch unrealistisch niedrige spezifische Kosten entstehen.

Wegen der unterschiedlichen Abschreibungszeiträume müssen die investitionsabhängigen Kosten für Bau- und Maschinentechnik separat erfasst werden. Günthert und Reicherter (2001) haben zwar für die einzelnen Gewerke ebenfalls getrennte Kostenmodelle für die beiden Kostenanteile angegeben, allerdings haben die ersten Berechnungen gezeigt, dass das daraus ermittelte Verhältnis zwischen Bau- und Maschinentechnik von den Angaben aus bereits bestehenden großtechnischen Anlagen zur Behandlung von Arzneimittlrückständen abweicht. Basierend auf den Kostenangaben der bereits realisierten Anlagen (Mertsch et al., 2013) werden pragmatische Kostenverhältnisse zwischen Bau- und Maschinentechnik wie folgt angesetzt:

$I_B : I_M = 1 : 1$ für Kontaktreaktor und Sedimentationsbecken

$I_B : I_M = 1 : 1,5$ für Filteranlagen

Ebenfalls basierend auf den Kostenangaben der bereits realisierten Anlagen (Mertsch et al., 2013) werden die investitionsabhängigen Kosten für EMSR mit 20% der investitionsabhängigen Kosten für Bau- und Maschinentechnik angesetzt.

Da die mit den Kostenmodellen ermittelten investitionsabhängigen Kosten dem Preisstand des Jahres 1999 entsprechen, müssen die Preisentwicklungen von 1999 bis 2012 berücksichtigt werden. Die Preissteigerung der Bau- und Maschinentechnik werden jeweils aus den Preisindizes für den Neubau sonstiger Bauwerke und elektronischer Ausrüstungen errechnet (Statistisches Bundesamt, 2013a, 2013b). Die Preissteigerungen von 1999 bis 2012 sind dementsprechend:

Bautechnik: 1,257

Maschinentechnik: 1,222

Um unter den Verfahrensvarianten Kostenvergleichsrechnungen durchführen zu können, wird die Annuitätsmethode angewandt. Dabei werden die investitionsabhängigen Kosten bei vorgesehener Nutzungsdauer der einzelnen Investitionsteile in Annuitäten umgerechnet. Die Nutzungsdauer der Bau-, Maschinen- und EMSR-Technik sowie der Zinssatz werden wie folgt angesetzt. Die daraus resultierenden Kapitalwidergewinnungsfaktoren werden ebenfalls aufgeführt.

Nutzungsdauer:	Bautechnik:	30 a
	Maschinentechnik:	15 a
	EMSR:	10 a
Zinssatz:		3%
Kapitalwidergewinnungsfaktoren	Bautechnik:	0,05102
	Maschinentechnik:	0,08377
	EMSR:	0,11723

8.3.2 Betriebskosten

Die Betriebskosten können folgendermaßen aufgeschlüsselt werden:

- Personalkosten
- Energiekosten
- Wartung- und Unterhaltskosten
- Betriebsmittelkosten wie z.B. Kosten für PAK-Verbrauch, GAK-Wechsel oder Flockungs- und Flockungshilfsmittel
- Schlammmentsorgungskosten

Die Personalkosten ermitteln sich aus folgenden Ansätzen für den Personalbedarf und das jährliche Gehalt:

- Der Personalbedarf für die Betreuung der zusätzlichen Verfahrensstufen wird erfahrungsgemäß mit 1 Person für Kläranlagen mit 400.000 EW und mit 0,2 Personen für Kläranlagen mit 20.000 EW veranschlagt.
- Das jährliche Gehalt wird mit 50.000 €/ (Person·a) angesetzt.

Der zusätzliche Energiebedarf einer Adsorptionsstufe mit PAK sowie einer Filtration mit GAK oder BAK wird in der Literatur als eher gering eingeschätzt. Abegglen et al. (2011) gaben z.B. den Energieverbrauch für eine Adsorptionsstufe mit PAK und anschließender Sandfiltration mit 0,01 – 0,04 kWh/m³ an, wobei die Sandfiltration einen großen Anteil einnimmt. Daher werden folgende Ansätze zur Berechnung der Energiekosten herangezogen:

- Stromverbrauch für das PAK-Verfahren mit Sandfiltration: 0,04 kWh/m³
- Stromverbrauch für die GAK- und BAK-Verfahren: 0,025 kWh/m³
- Strompreis: 0,15 €/kWh

Wartungs- und Unterhaltskosten werden als prozentualer Ansatz der investitionsabhängigen Kosten angesetzt:

- 1% der investitionsabhängigen Kosten für Bautechnik
- 4% der investitionsabhängigen Kosten für Maschinentechnik
- 2% der investitionsabhängigen Kosten für EMSR

Die angesetzten Verbrauchsmengen der Betriebsmittel sind in Anlehnung an die Angaben von Metzger (2010) gewählt. Die Kosten zu den Betriebsmitteln basieren auf Hersteller- und Literaturangaben.

- Zugabemenge des Flockungsmittels AlCl₃ in den Kontaktreaktor: 0,2 mg Al/mg PAK (Metzger, 2010)
- Zugabemenge des Flockungsmittels AlCl₃ vor der Sandfiltration: 0,5 mg Al/L (Metzger, 2010)
- Zugabemenge des Flockungshilfsmittels: 0,25 mg/L (Metzger, 2010)
- Kosten PAK: 1.100 €/Tonne (Mertsch et al., 2013)
- Kosten GAK: 1.100 €/Tonne (Angabe Firma Carbotech)
- Kosten Flockungsmittel: 2.300 €/Tonne Al (Angabe Firma Thielermann, 2013)
- Kosten des Flockungshilfsmittels: 1.300 €/Tonne (Mertsch et al., 2013)

Die erhöhten Schlammentsorgungskosten durch PAK-Zugabe lassen sich mit folgenden Ansätzen ermitteln:

- TR-Gehalt im entwässerten Schlamm: 25%
- Kosten für die Schlammmitverbrennung: 50 €/ Tonne (Mertsch et al., 2013)

8.4 Größe der nachgeschalteten Stufe und Betriebsmittelverbrauch

Basierend auf den ausgewählten Ansätzen (Abschnitte 8.2 und 8.3.2) werden die Anlagengröße der nachgeschalteten Stufe sowie der Betriebsmittelverbrauch der drei Verfahrensvarianten bezogen auf die Einwohnerwerte ermittelt und in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 8-1: Größe der PAK-Anlage

EW	20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
Größe des Kontaktreaktors (m³)	125	313	625	1.563	2.500
Größe des Sedimentationsbeckens (m³)	500	1.250	2.500	6.250	10.000
Größe der Filteranlage (m²)	21	52	104	260	417

Tabelle 8-2: Betriebsmittelverbrauch des PAK-Verfahrens

EW	20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
Betriebsmittelverbrauch (PAK-Zugabemenge = 10 mg/L)					
PAK (Tonne/a)	15	37	73	183	292
Flockungsmittel $AlCl_3$ (Tonne/a)	3,7	9,1	18	46	73
Flockungshilfsmittel (Tonne/a)	0,4	0,9	1,8	4,6	7,3
Betriebsmittelverbrauch (PAK-Zugabemenge = 20 mg/L)					
PAK (Tonne/a)	29	73	146	365	584
Flockungsmittel $AlCl_3$ (Tonne/a)	6,6	16	33	82	131
Flockungshilfsmittel (Tonne/a)	0,4	0,9	1,8	4,6	7,3

Tabelle 8-3: Größe der GAK-Anlage

EW	20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
Größe des Filters (m²) (Filtergeschwindigkeit = 2 m/h)	63	156	313	781	1.250
Größe des Filters (m²) (Filtergeschwindigkeit = 5 m/h)	25	63	125	313	500
Größe des Filters (m²) (Filtergeschwindigkeit = 10 m/h)	13	31	63	156	250

Tabelle 8-4: Betriebsmittelverbrauch des GAK-Verfahrens

EW	20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
GAK (Tonne/a)	78	195	389	973	1.557

Tabelle 8-5: Größe der BAK-Anlage

EW	20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
Größe des Filters (m ²) (Filtergeschwindigkeit = 1,25 m/h)	100	250	500	1.250	2.000
Größe des Filters (m ²) (Filtergeschwindigkeit = 2 m/h)	63	156	313	781	1.250

Tabelle 8-6: Betriebsmittelverbrauch des BAK-Verfahrens

EW	20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
Aktivkohle (Tonne/a) (Filtergeschwindigkeit = 1,25 m/h)	6,0	15	30	75	120
Aktivkohle (Tonne/a) (Filtergeschwindigkeit = 2 m/h)	3,8	9,4	19	47	75

8.5 Kosten und Kostenstrukturen einzelner Verfahren

8.5.1 Adsorptionsverfahren mit PAK

Die investitionsabhängigen Kosten, Betriebs- und die Jahreskosten des PAK-Verfahrens sind in Abbildung 8-3 bis Abbildung 8-9 dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Betriebsmittelkosten für PAK, Flockungs- und Flockungshilfsmittel einen wesentlichen Anteil an den Betriebskosten haben. Dieser Anteil nimmt bei zunehmenden Einwohnerwerten und höherer PAK-Zugabe zu. Bei einer PAK-Zugabe von 10 mg/L und einem Einwohnerwert zwischen 20.000 und 400.000 entsprechen die Betriebsmittelkosten 30% bis 45% der Betriebskosten, während bei der erhöhten PAK-Zugabe von 20 mg/L die Betriebsmittelkosten bereits 40% bis 60% der Betriebskosten entsprechen. Die andere bedeutsame Kostenstelle der Betriebskosten sind die Wartungs- und Unterhaltskosten. Diese können bei kleinen Anlagen von 20.000 Einwohnern 50% der Betriebskosten ausmachen. Die Kostenanteile für Energie, Personal und erhöhter Schlammmentsorgungsmenge sind vergleichbar gering.

In den Jahreskosten nehmen die Betriebskosten mit steigender Anlagengröße zu. Bei einer Anlagengröße von 400.000 EW sind je nach PAK-Zugabe 55 bis 65% der Jahreskosten auf die Betriebskosten zurückzuführen, während bei einer kleinen Anlage von 20.000 EW die Betriebskosten weniger als 50% der gesamten Jahreskosten ausmachen.

Hier zeigt sich, dass die Betriebsmittelkosten für große Anlagen eine wesentliche Kostenstelle des PAK-Verfahrens darstellen. Für Anlagen mit einem Einwohnerwert von 400.000 entsprechen sie in Abhängigkeit von der PAK-Zugabe 26 bis 39% der Jahreskosten.

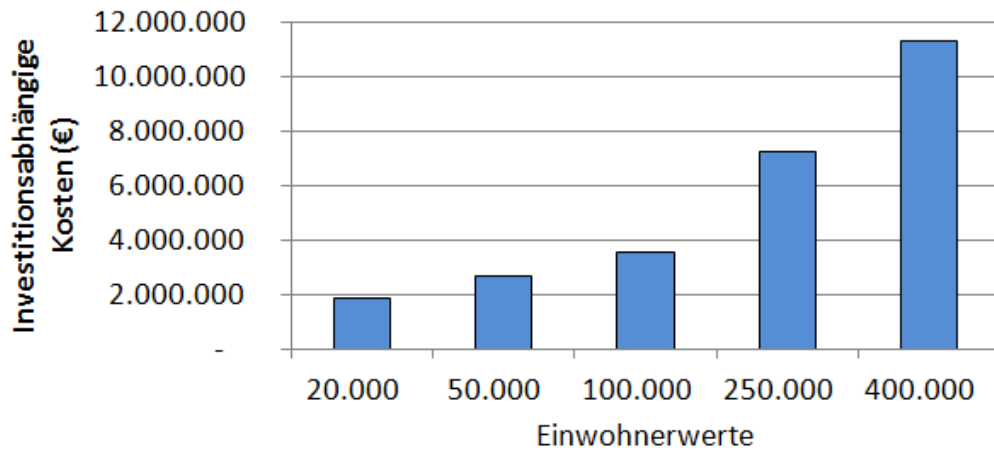


Abbildung 8-3: Investitionsabhängige Kosten des PAK-Verfahrens

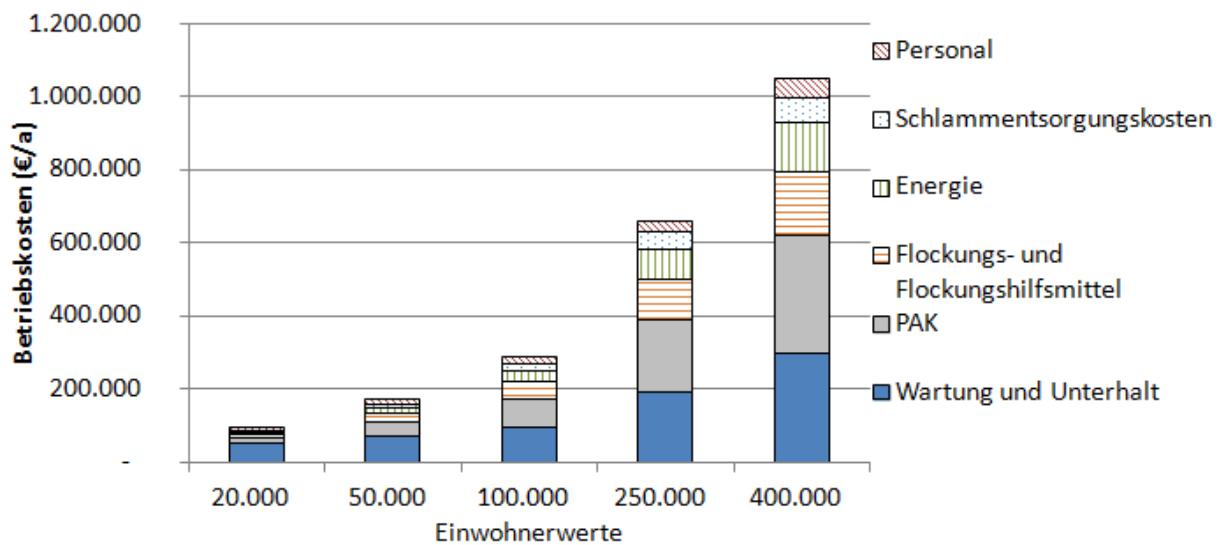


Abbildung 8-4: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 10 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte

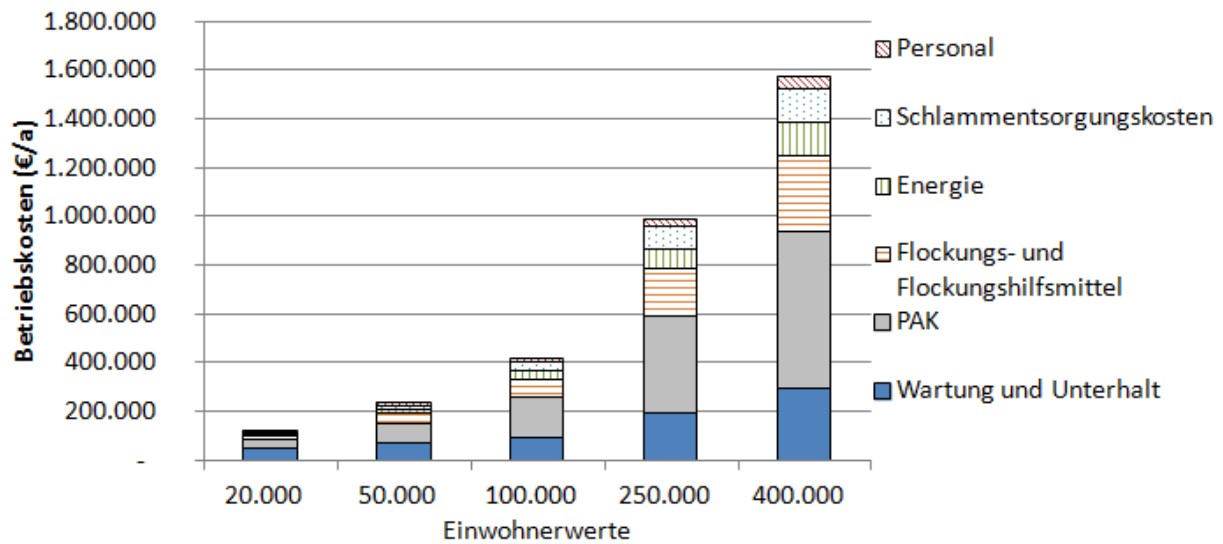


Abbildung 8-5: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 20 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte

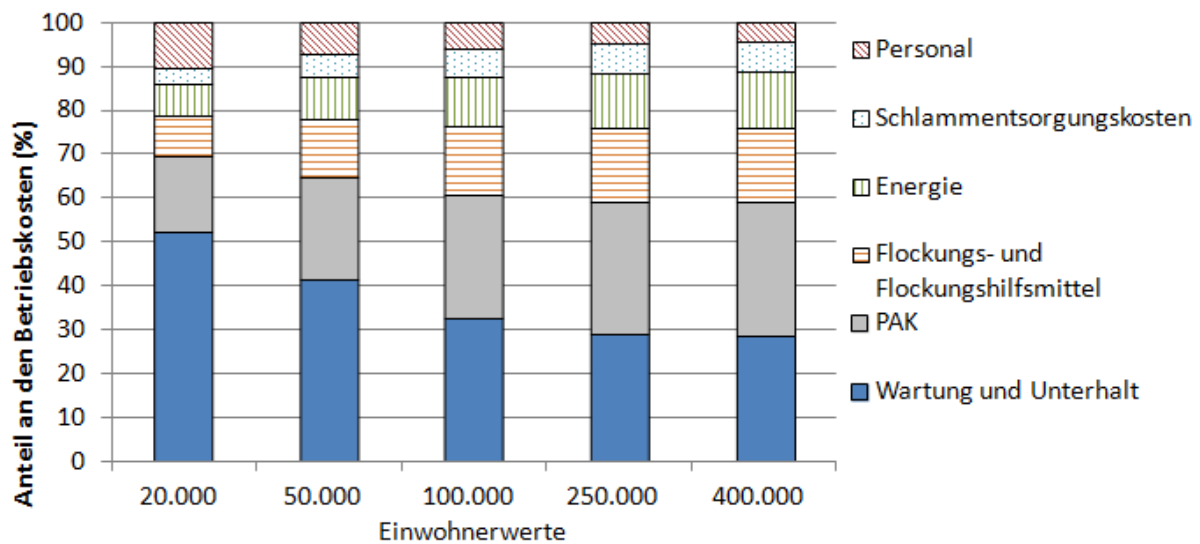


Abbildung 8-6: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 10 mg/L PAK-Zugabe als prozentuale Werte

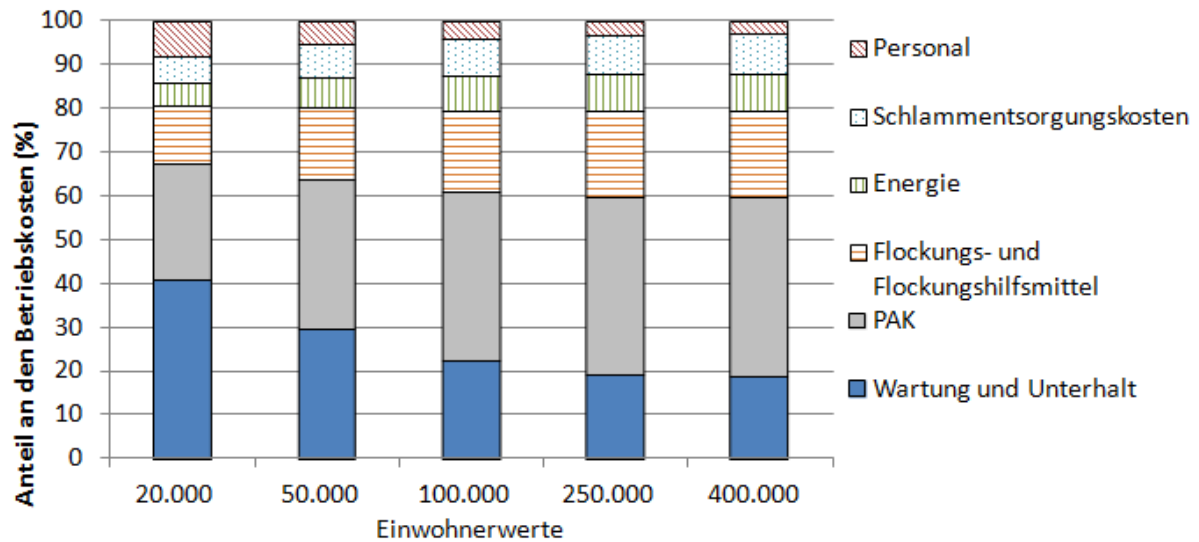


Abbildung 8-7: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 20 mg/L PAK-Zugabe als prozentuale Werte

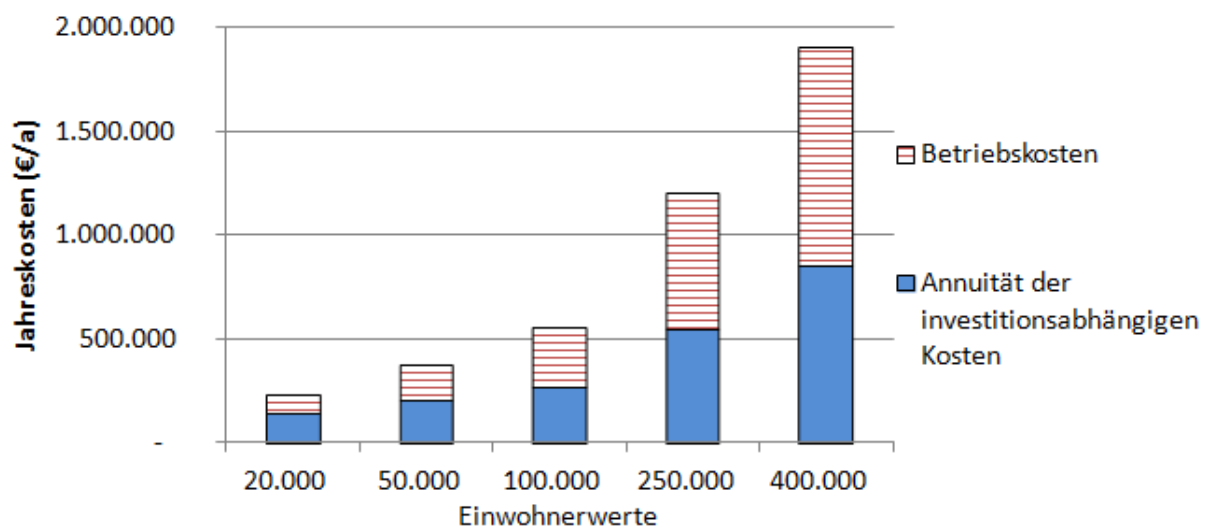


Abbildung 8-8: Jahreskosten des PAK-Verfahrens bei 10 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte

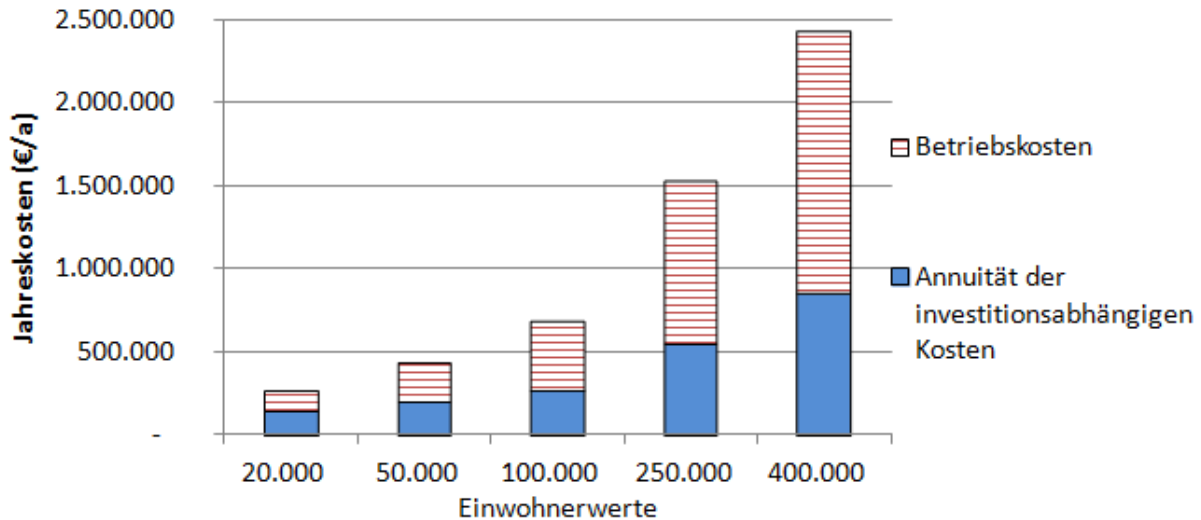


Abbildung 8-9: Jahreskosten des PAK-Verfahrens bei 20 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte

8.5.2 Adsorptionsverfahren mit GAK

Die investitionsabhängigen Kosten, Betriebs- und Jahreskosten des GAK-Verfahrens sind in Abbildung 8-10 bis Abbildung 8-19 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass sich die Auswahl der Filtergeschwindigkeit bei steigender Anlagegröße immer deutlicher auf die investitionsabhängigen Kosten auswirkt. Dies hängt mit dem Ansatz zusammen, dass die spezifischen investitionsabhängigen Kosten der Filter ab einer Filtergröße von 160 m² als konstant angenommen werden. Darauf basierend ist die Auswahl einer höheren Filtergeschwindigkeit von 5 bzw. 10 m/h (Filterkontaktzeit 30 bzw. 15 min) ab einer Anlagengröße von 100.000 und 250.000 EW deutlich wirtschaftlicher.

Die Kosten für den Austausch von GAK nehmen einen dominanten Anteil an den Betriebskosten ein. Ab einer Anlagengröße von 50.000 EW fallen 70 bis 80% der Betriebskosten auf die Kosten für GAK. Bei einer erhöhten Filtergeschwindigkeit sinken die Betriebskosten allerdings nicht deutlich. Dies hängt damit zusammen, dass das Austauschvolumen des Filters konstant angesetzt wird. Basierend auf dieser Annahme sind die Ausgaben für den GAK-Austausch nicht durch die Filtergeschwindigkeit beeinflusst.

Die Jahreskosten des GAK-Verfahrens sind zum größten Teil auf die Betriebskosten zurückzuführen. Bei der Auswahl höherer Filtergeschwindigkeiten sind die Betriebskosten in den Jahreskosten besonderes dominant. Von der absoluten Höhe der Jahreskosten gesehen, spielt die Auswahl der Filtergeschwindigkeit eine entscheidende Rolle. Die Jahreskosten liegen für eine Anlage je nach Anlagengröße 27 - 62% höher, wenn die Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h statt 10 m/h ausgelegt ist.

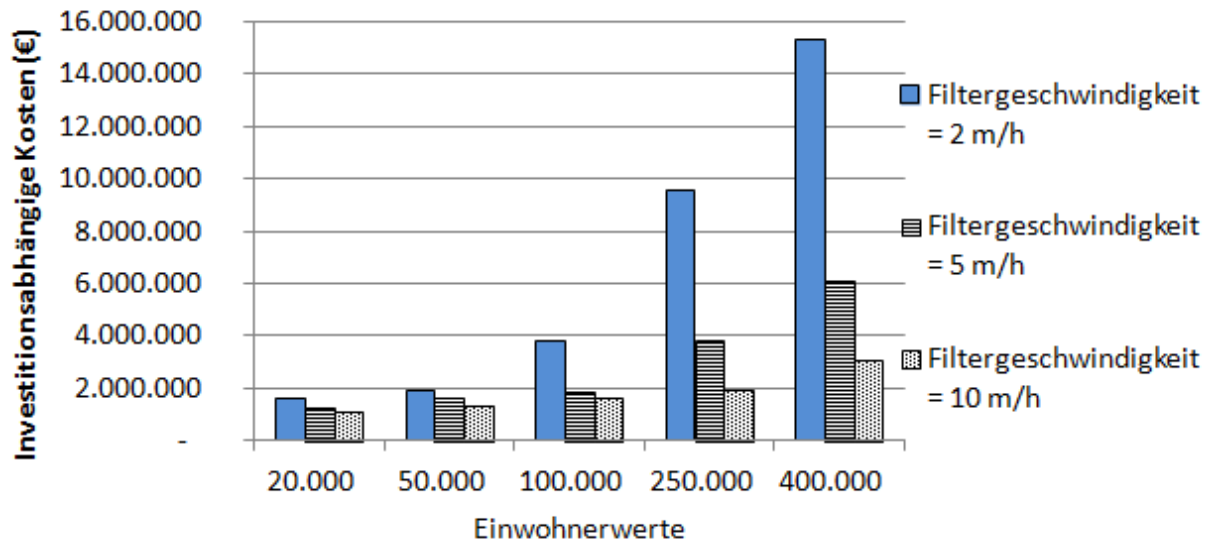


Abbildung 8-10: Investitionsabhängige Kosten des GAK-Verfahrens

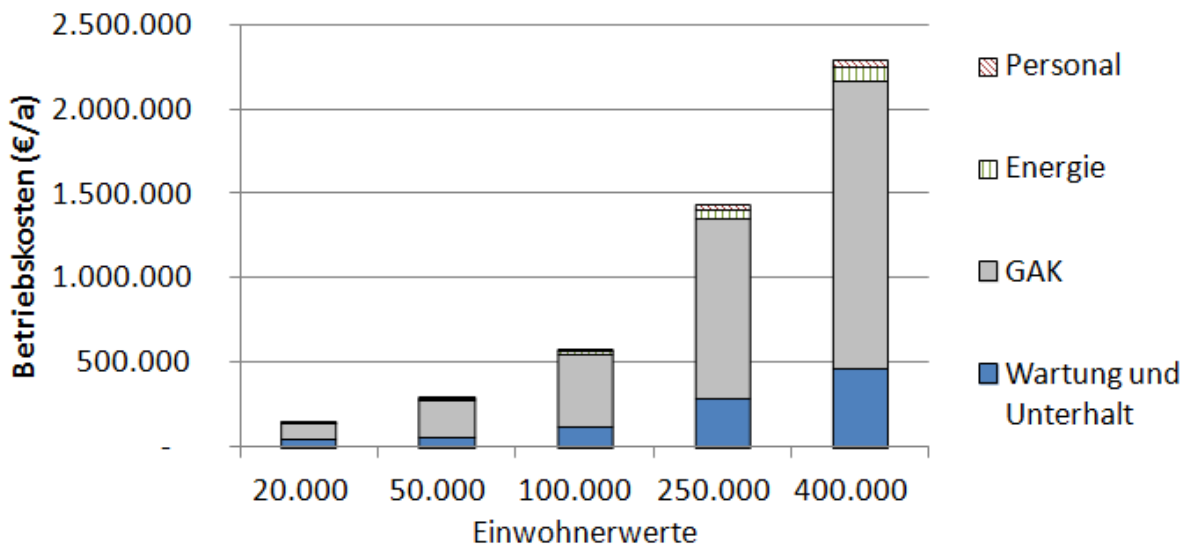


Abbildung 8-11: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als absolute Werte

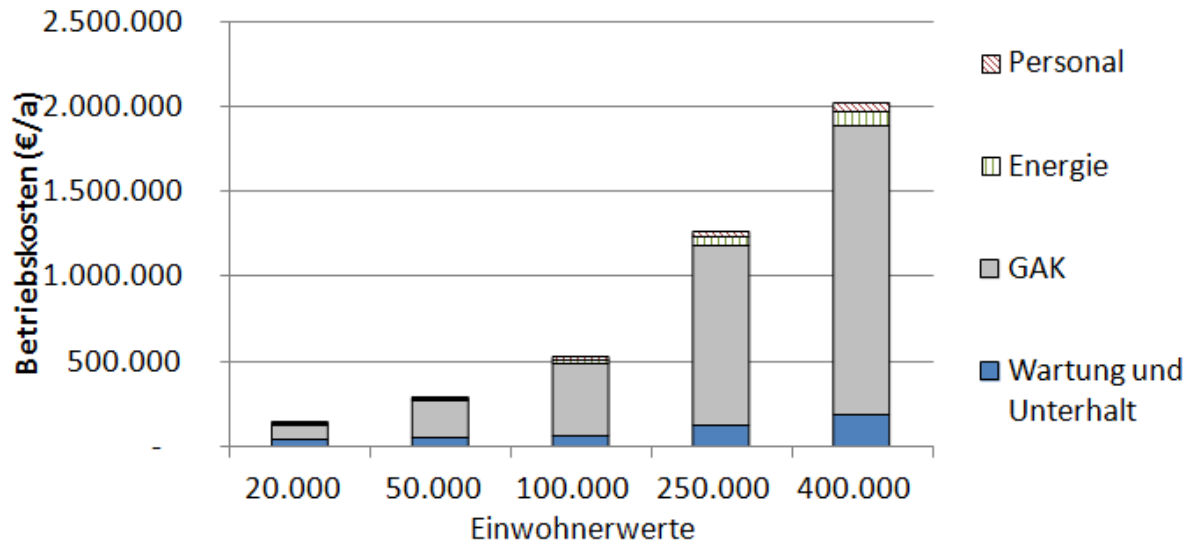


Abbildung 8-12: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 5 m/h als absolute Werte

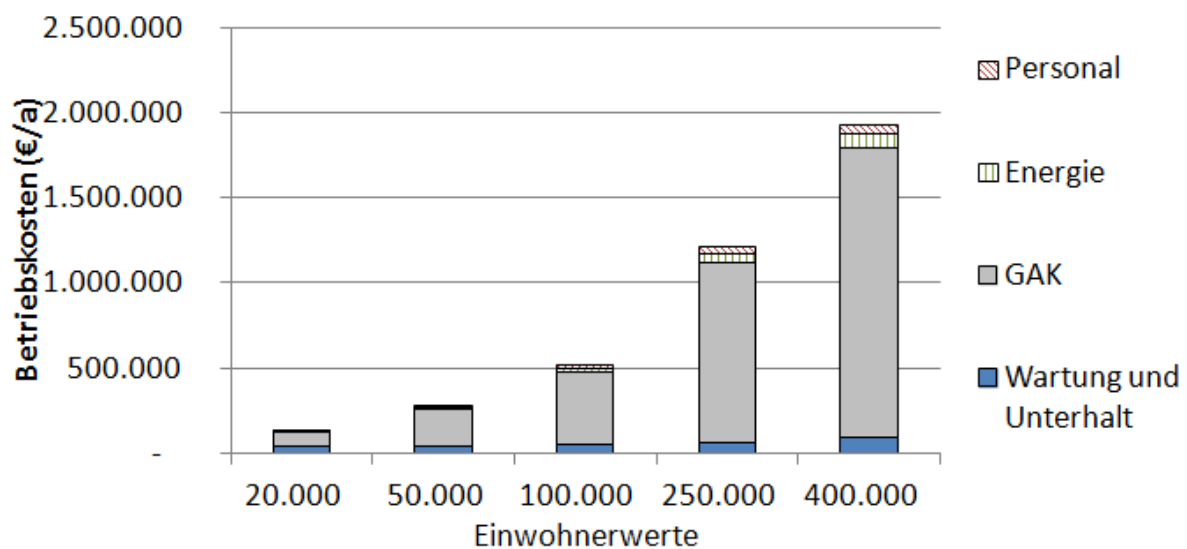


Abbildung 8-13: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h als absolute Werte

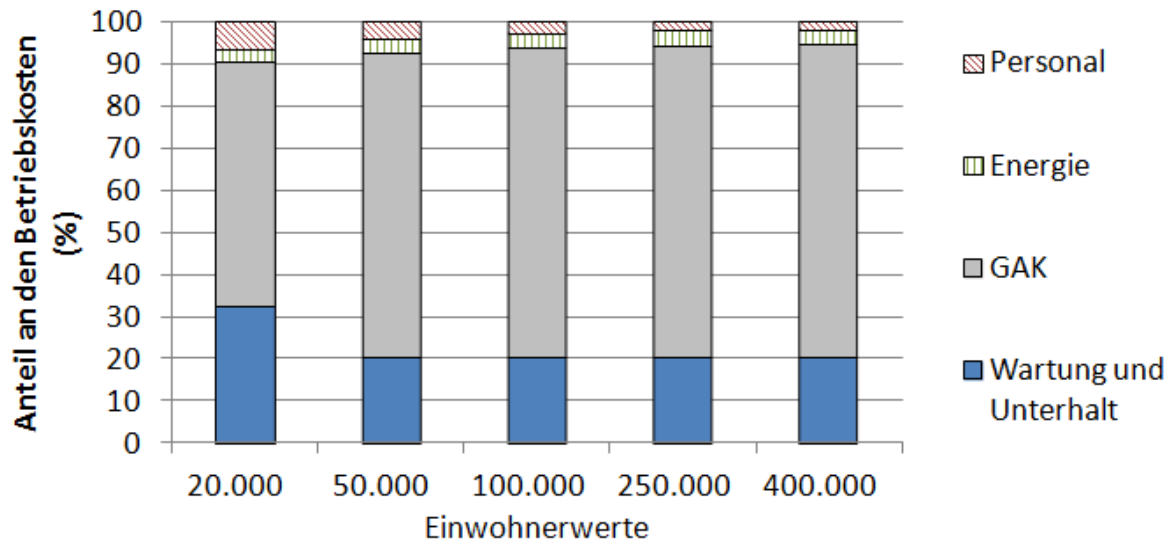


Abbildung 8-14: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als prozentuale Werte

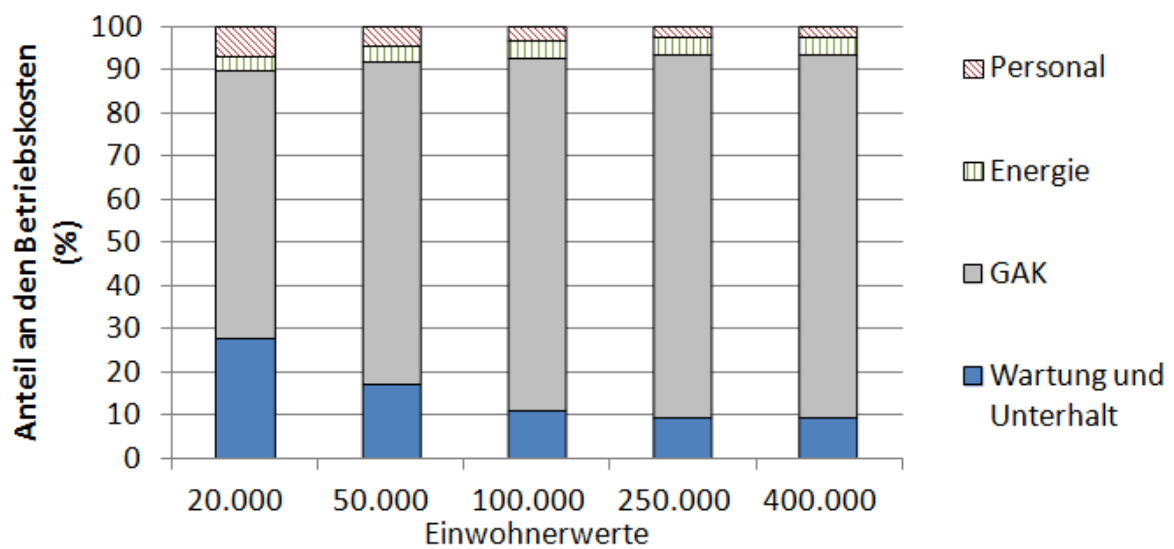


Abbildung 8-15: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 5 m/h als prozentuale Werte

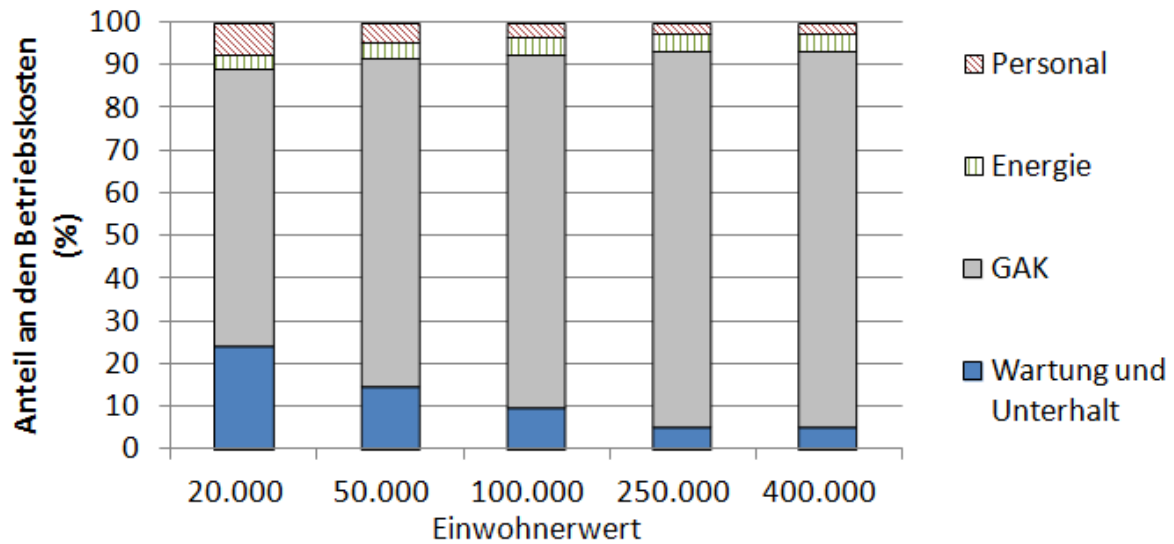


Abbildung 8-16: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h als prozentuale Werte

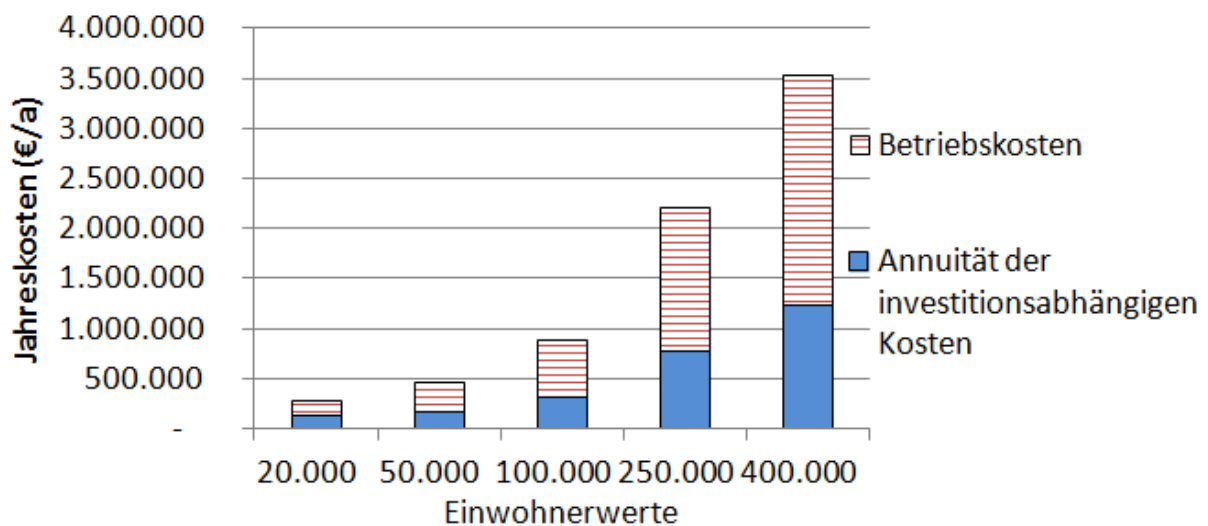


Abbildung 8-17: Jahreskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als absolute Werte

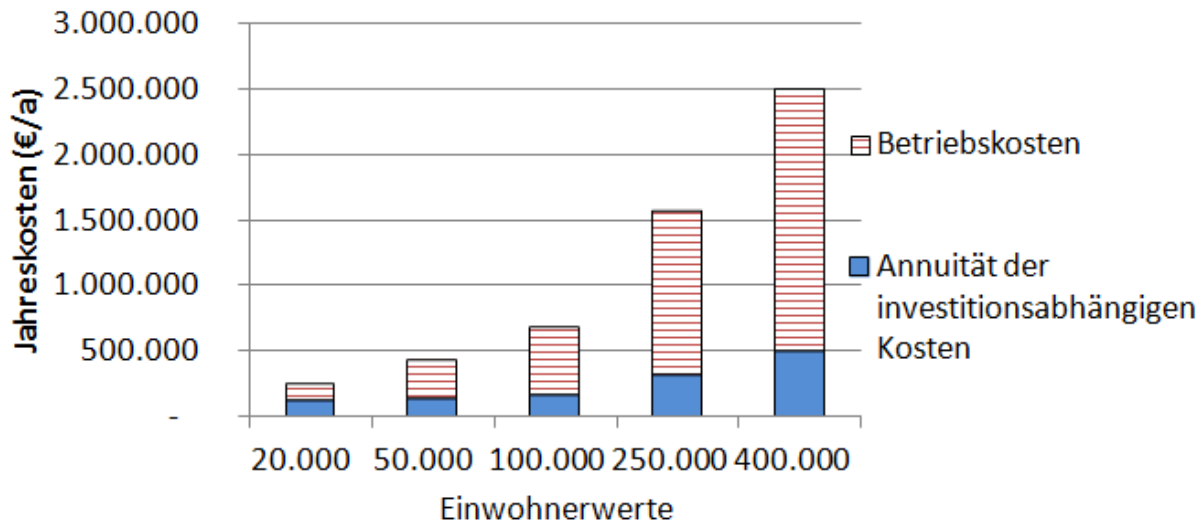


Abbildung 8-18: Jahreskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 5 m/h als absolute Werte

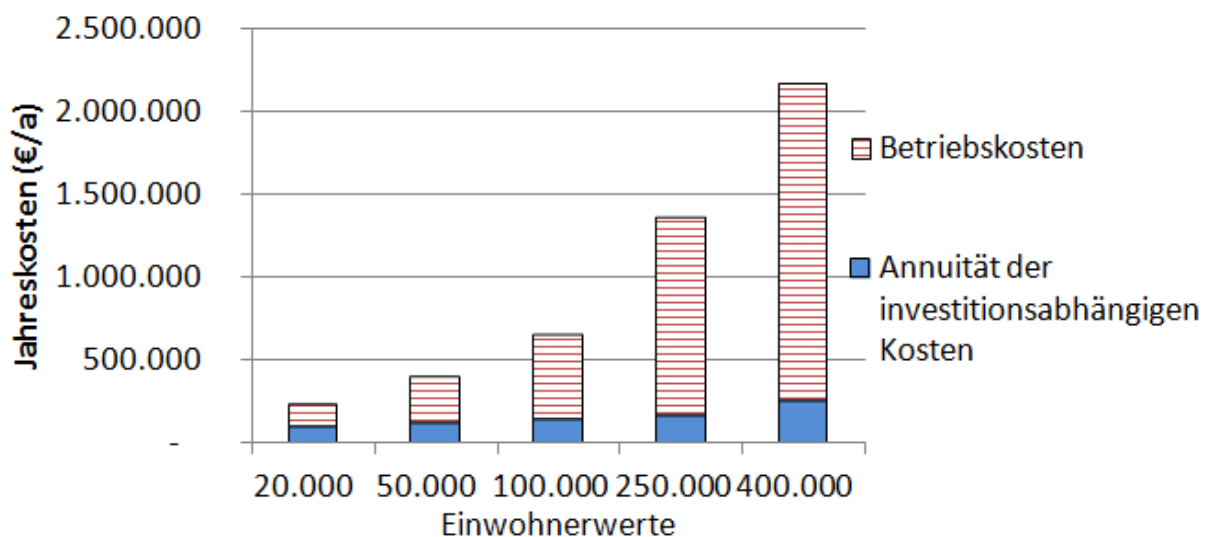


Abbildung 8-19: Jahreskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h als absolute Werte

8.5.3 Filtration mit BAK

Die investitionsabhängigen Kosten, Betriebs- und die Jahreskosten des BAK-Verfahrens sind in Abbildung 8-20 bis Abbildung 8-26 dargestellt.

Ähnlich wie bei der GAK-Anlage hat die ausgewählte Filtergeschwindigkeit einen erheblichen Einfluss auf die investitionsabhängigen Kosten. Ab einer Anlagegröße von 50.000 EW ist es deutlich wirtschaftlicher, die Anlagen mit einer höheren Filtergeschwindigkeit, d.h. mit 2 statt 1,25 m/h (Filterkontaktzeit 1,25 statt 2 h) auszulegen.

Die Wartungs- und Unterhaltskosten nehmen mit 60 bis 70% den dominanten Anteil an den Betriebskosten ein. Da die Wartungs- und Unterhaltskosten als prozentualer Anteil der investitionsabhängigen Kosten angesetzt wurden, werden sie von der Filtergröße beeinflusst, die wiederum von der Filtergeschwindigkeit abhängig ist. Daher sind die Wartungs- und Unterhaltskosten bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h je nach Anlagengröße um 11 bis 38% geringer als bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h. Die Kosten für die Kompensation des Verlustes von Aktivkohle liegen bei 7 bis 15% der Betriebskosten und stellen damit nicht den entscheidenden Faktor der Betriebskosten dar.

Bei den Jahreskosten nimmt die Annuität der investitionsabhängigen Kosten einen größeren Anteil als die Betriebskosten ein. Insgesamt lässt sich erkennen, dass die Filtergeschwindigkeit der entscheidende Faktor für die Höhe der Jahreskosten ist. Bei der Wahl einer Filtergeschwindigkeit von 2 statt 1,25 m/h liegen die Jahreskosten bei einer kleinen Anlage mit 20.000 EW um 11% und bei einer großen Anlage mit 400.000 EW um 36% niedriger.

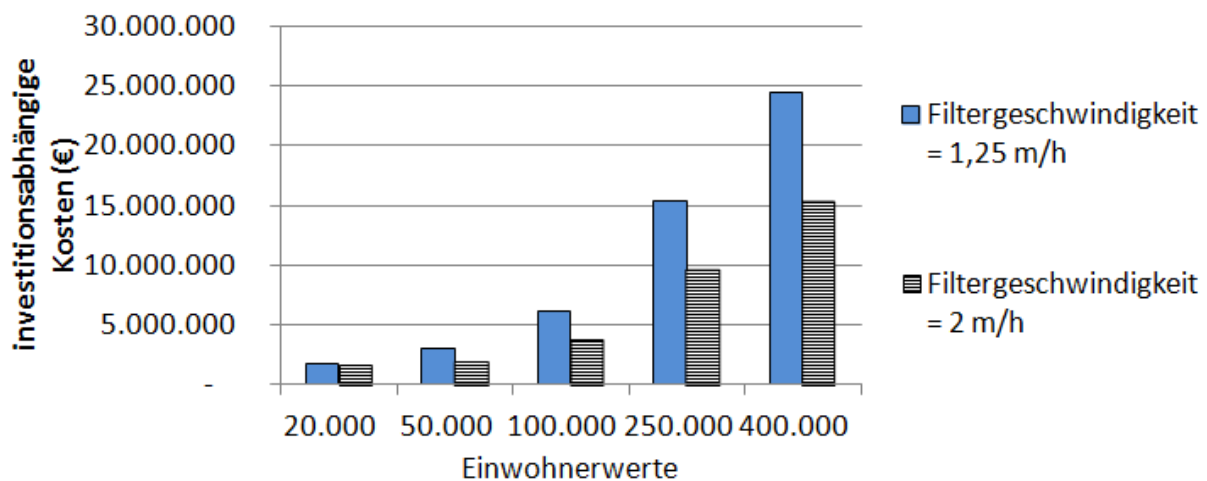


Abbildung 8-20: Investitionsabhängige Kosten des BAK-Verfahrens

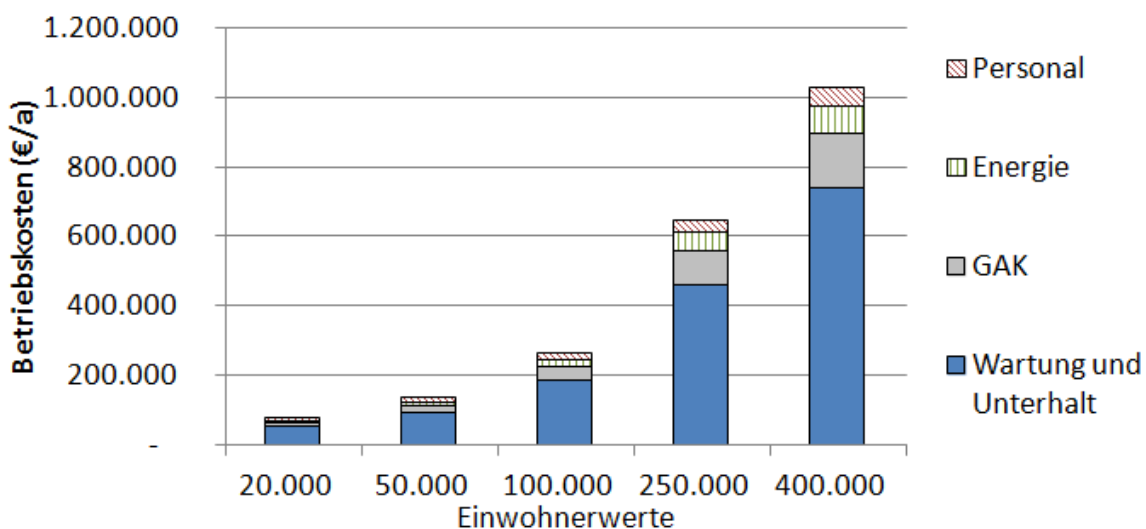


Abbildung 8-21: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h als absolute Werte

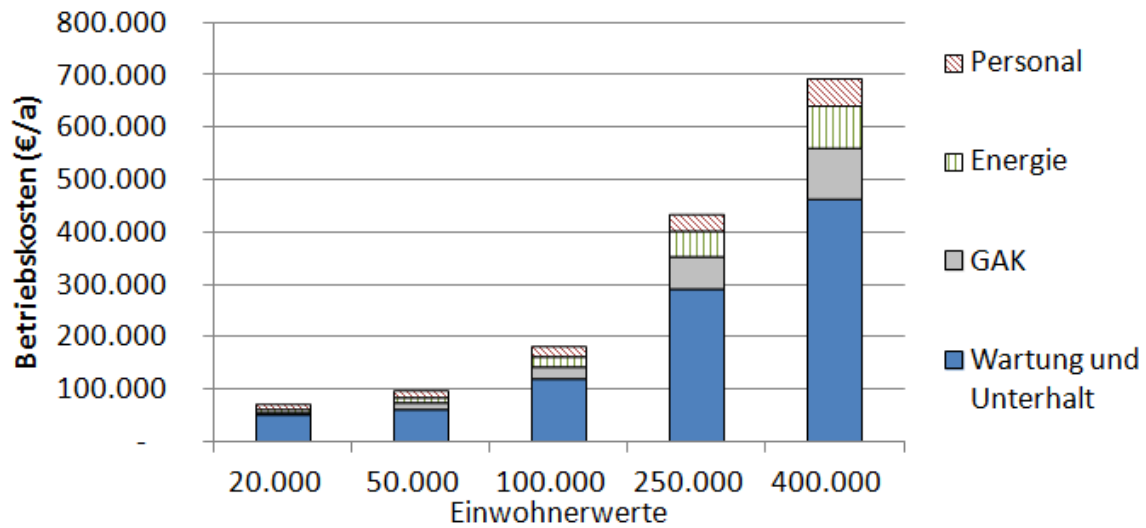


Abbildung 8-22: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als absolute Werte

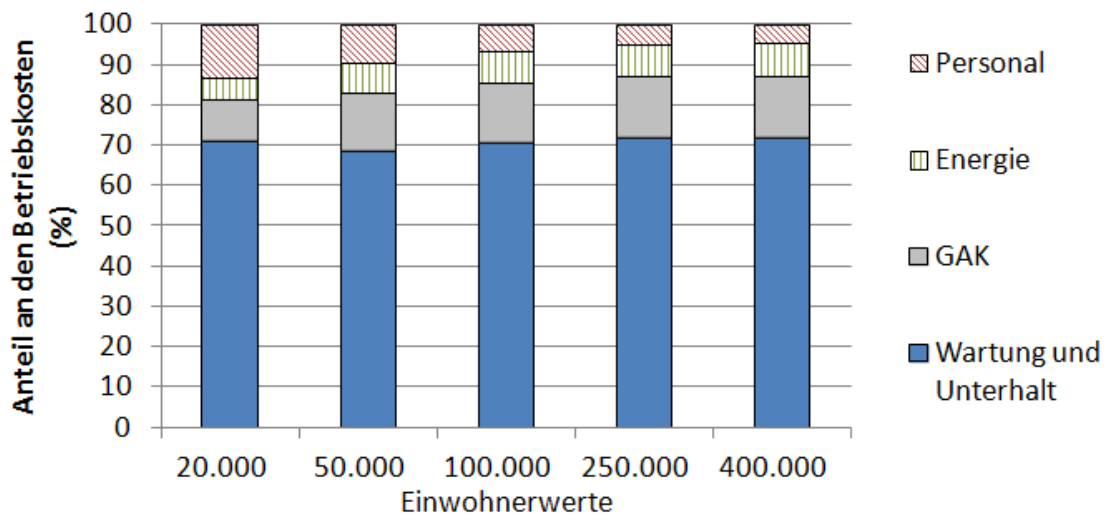


Abbildung 8-23: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h als prozentuale Werte

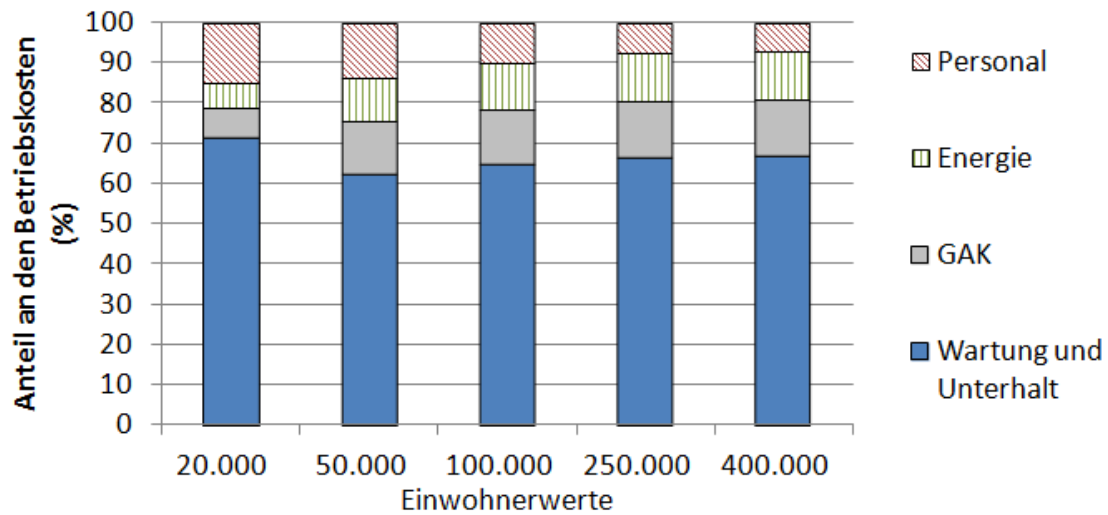


Abbildung 8-24: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als prozentuale Werte

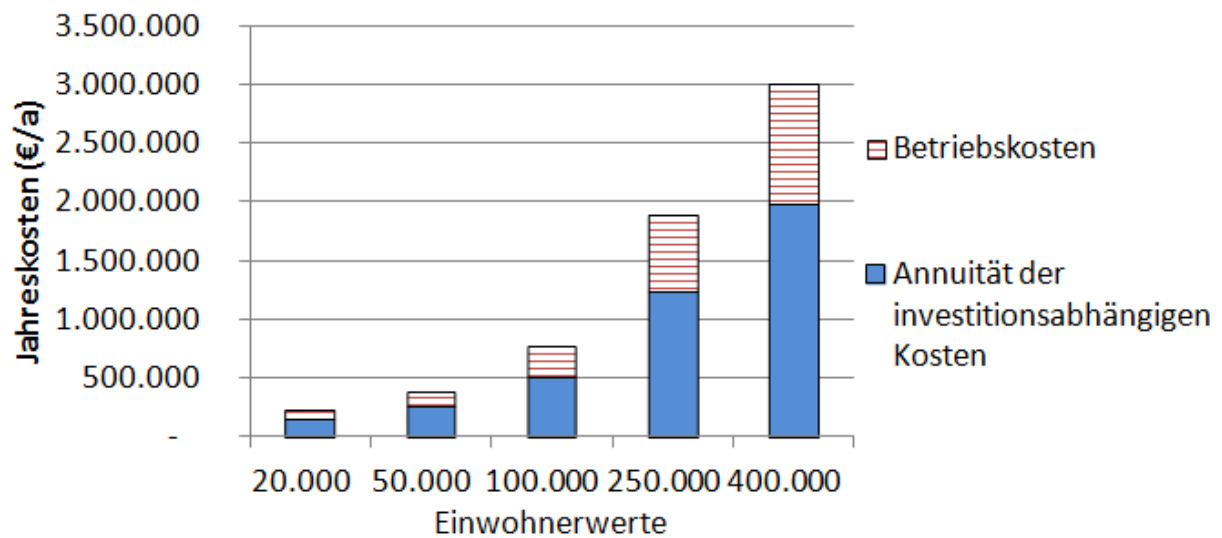


Abbildung 8-25: Jahreskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h

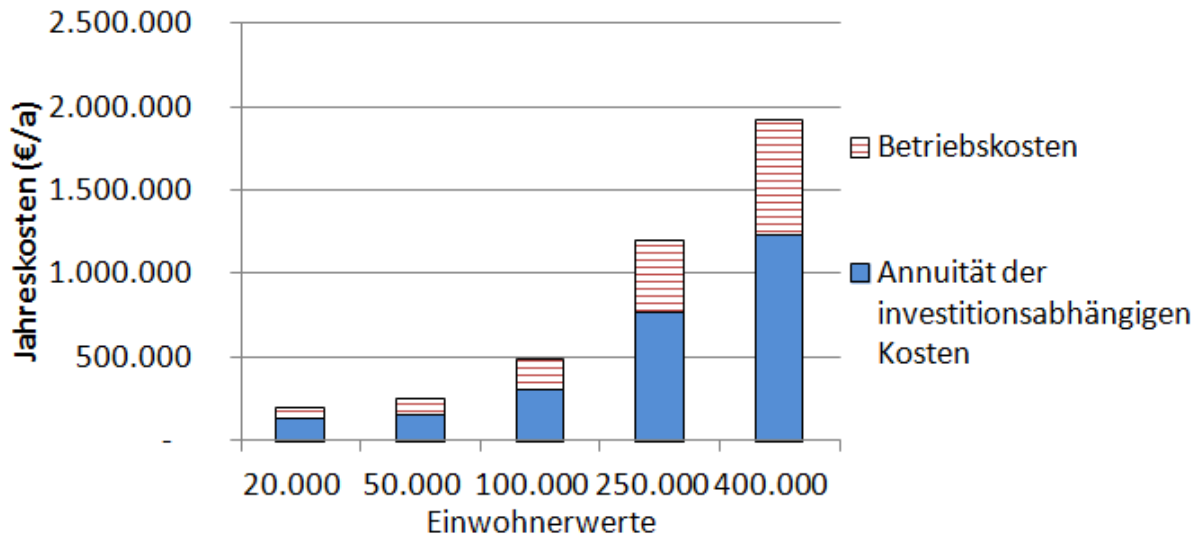


Abbildung 8-26: Jahreskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h

8.6 Kostenvergleich

Die Jahreskosten des BAK-Verfahrens werden in Abbildung 8-27 bis Abbildung 8-30 den Jahreskosten des PAK- und GAK-Verfahrens gegenübergestellt. Für Anlagen mit weniger als 100.000 EW werden die Darstellungen in Abbildung 8-28 bis Abbildung 8-30 in vergrößerter Ansicht gezeigt.

Bei dem Vergleich vom BAK- mit dem PAK-Verfahren ist zu erkennen, dass die Auswahl der Filtergeschwindigkeit eine entscheidende Rolle spielt. BAK-Anlagen mit einer Größe von mehr als 200.000 EW, die mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 75 min dimensioniert sind, liegen in nahezu gleichen Jahreskostenhöhen wie PAK-Anlagen mit einer geringen PAK-Zugabe von 10 mg/L. Für weniger als 200.000 EW sind die Jahreskosten einer BAK-Anlage sogar bis zu 32% geringer als die Jahreskosten einer PAK-Anlage mit einer PAK-Zugabe von 10 mg/L. Verglichen mit einer PAK-Anlage mit einer hohen PAK-Zugabe von 20 mg/L, liegt der Kostenvorteil des BAK-Verfahrens mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h bei 20 bis 30%. Die anfallenden Jahreskosten von BAK-Anlagen, die mit der niedrigeren Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 2 h dimensioniert sind und demzufolge größere Filtrervolumen benötigen, liegen allerdings für Anlagengrößen von mehr als 100.000 EW rechnerisch deutlich höher als die Jahreskosten von PAK-Anlagen. Die Jahreskosten einer BAK-Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h sind für eine Anlagegröße von 400.000 EW um 24% und für eine Anlagegröße von 100.000 EW um 9% höher als die Jahreskosten einer PAK-Anlage mit einer PAK-Zugabe von 20 mg/L. Für Anlagengrößen von unter 100.000 EW sind die Jahreskosten wieder in vergleichbaren Größenordnungen. Die Konkurrenzfähigkeit des BAK-Verfahrens zum PAK-Verfahren ist daher zumindest für Anlagen von über 100.000 EW stark von der Wahl der Filtergeschwindigkeit der BAK-Anlage abhängig. Mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 75 min stellt sich das BAK-Verfahren gegenüber dem PAK-Verfahren

wirtschaftlich vergleichbar oder besser dar, während mit einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 2 h das BAK-Verfahren deutliche Nachteile aufweisen. Für weniger als 100.000 EW können auch BAK-Anlagen, die mit einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 2 h ausgelegt sind, konkurrenzfähig zu PAK-Verfahren sein.

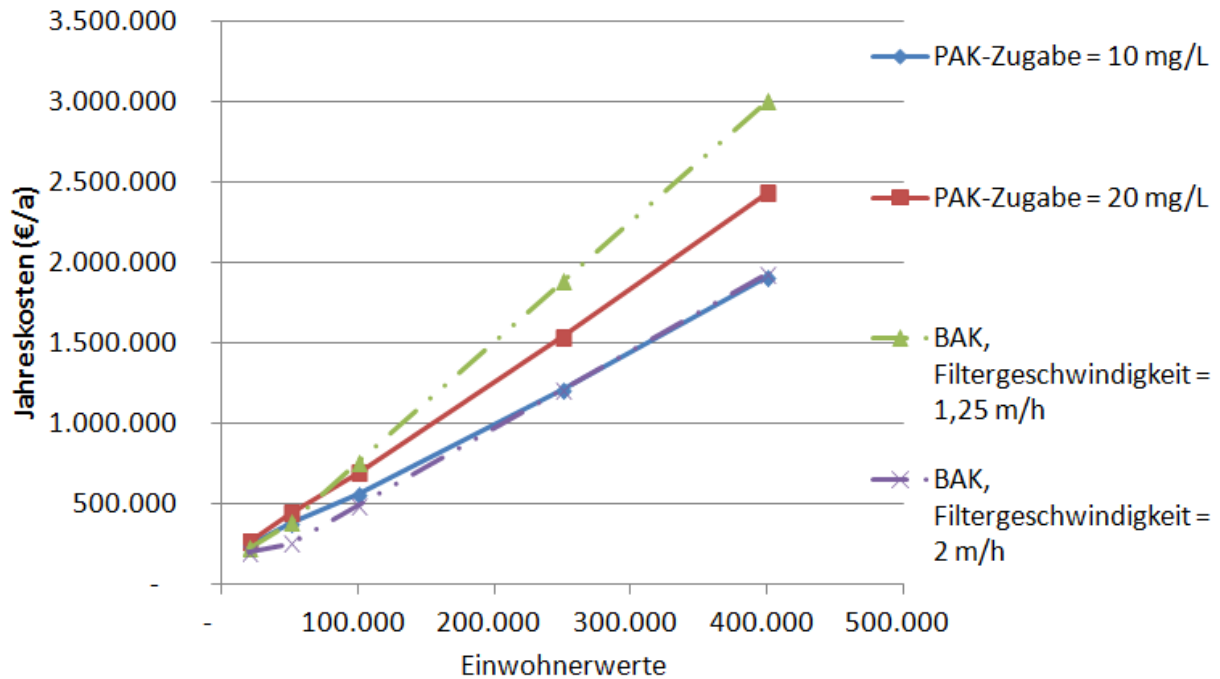


Abbildung 8-27: Vergleich der Jahreskosten des PAK- und BAK-Verfahrens

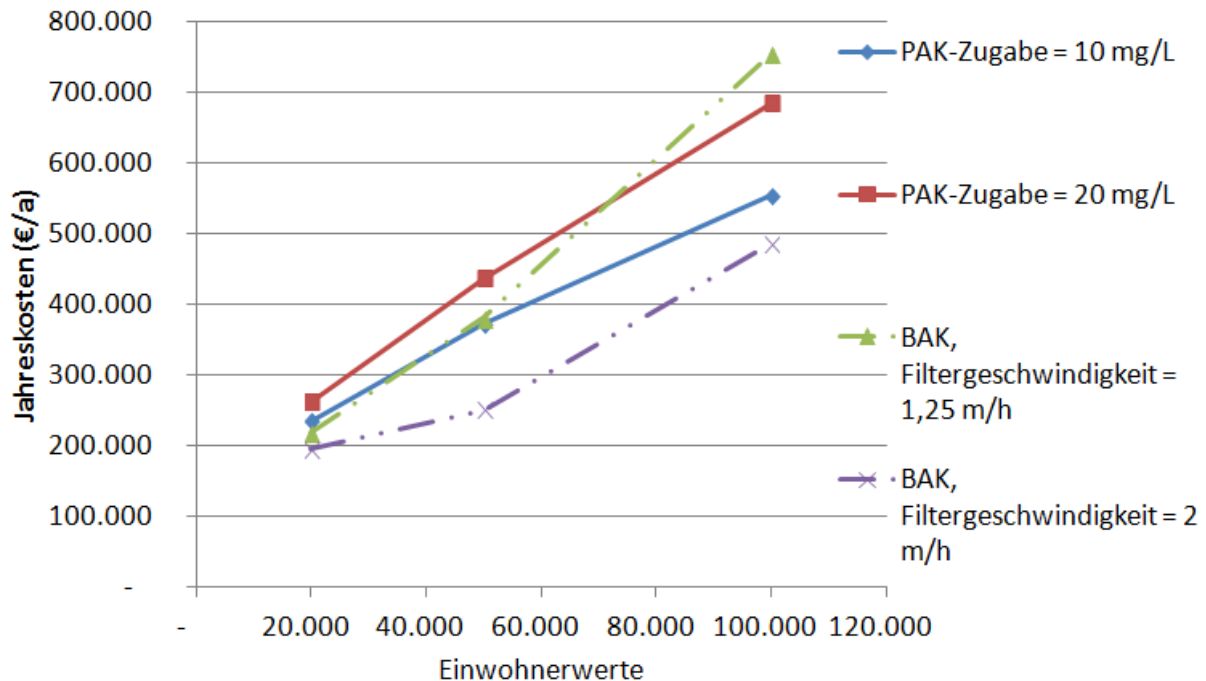


Abbildung 8-28: Vergleich der Jahreskosten des PAK- und BAK-Verfahrens bei einer Anlagengröße < 100.000 EW

Ähnlich wie beim Vergleich zwischen den BAK- und PAK-Verfahren ergibt sich dann ein deutlicher wirtschaftlicher Vorteil des BAK-Verfahrens gegenüber dem GAK-Verfahren, wenn die BAK-Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 75 min betrieben wird. Für alle Anlagengrößen sind die Jahreskosten einer solchen BAK-Anlage geringer als für eine GAK-Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von bis zu 10 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 15 min. Der Kostenvorteil einer BAK-Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h im Vergleich zu einer GAK-Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h liegt bei Anlagengröße von über 100.000 EW zwischen 11 und 24%. Dieser Kostenvorteil des BAK-Verfahrens gegenüber dem GAK-Verfahren, obwohl die BAK-Anlage wesentlich größer dimensioniert werden muss, hängt offensichtlich damit zusammen, dass die BAK-Anlage nicht einem bestimmten Austauschvolumen ausgesetzt ist und somit im Vergleich zur GAK-Anlage viel niedrigere Materialkosten verursacht. Wird die BAK-Anlage mit einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h bzw. einer Filterkontaktzeit von 2 h ausgelegt, so sind die Jahreskosten des BAK-Verfahrens mit einer Anlagengröße von mehr als 100.000 EW deutlich höher als die Jahreskosten des GAK-Verfahrens mit einer Filtergeschwindigkeit von 5 oder 10 m/h. Bei einer Anlagengröße von unter 100.000 EW stellt sich beim BAK-Verfahren mit abnehmender Anlagengröße ein zunehmender Kostenvorteil gegenüber dem GAK-Verfahren heraus. So sind die Jahreskosten des BAK-Verfahrens für eine Anlagegröße kleiner 50.000 EW generell geringer als des GAK-Verfahrens.

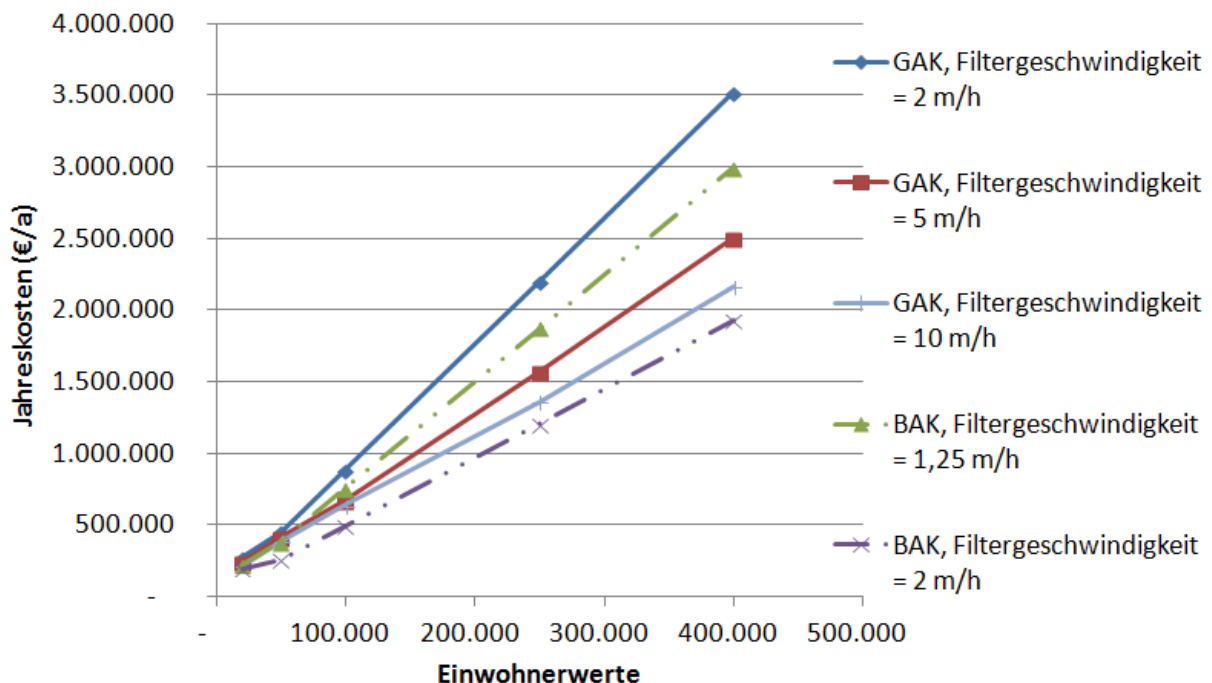


Abbildung 8-29: Vergleich der Jahreskosten des GAK- und BAK-Verfahrens

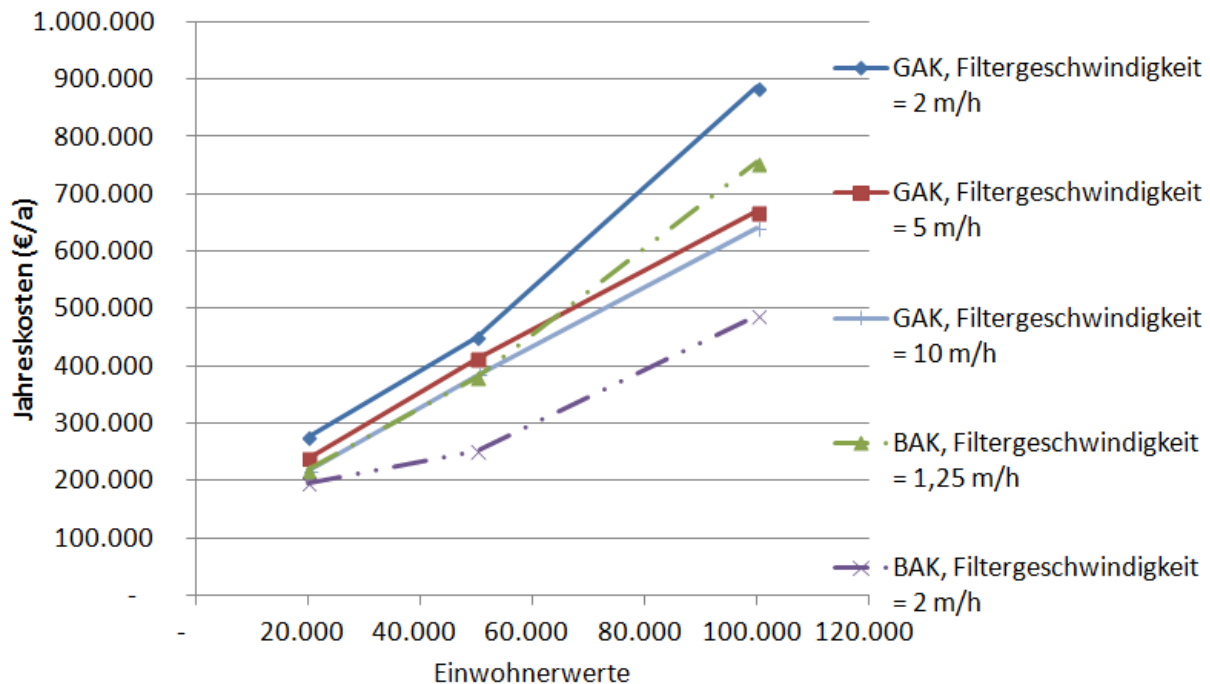


Abbildung 8-30: Vergleich der Jahreskosten des GAK- und BAK-Verfahrens bei einer Anlagengröße < 100.000 EW

Insgesamt lässt sich zusammenfassen und betonen, dass die Jahreskosten und somit die Wirtschaftlichkeit des BAK-Verfahrens stark von der Filtergeschwindigkeit abhängen. Es ist allerdings nicht beliebig wählbar, mit welcher Filtergeschwindigkeit eine BAK-Anlage betrieben werden kann. Die Auswahl der Filtergeschwindigkeit muss so erfolgen, dass die Reinigungsziele immer gewährleistet werden. Die hier durchgeführten Kostenrechnungen und -vergleiche zeigen Kostenbereiche der Anlagenkonfigurationen, die auf plausiblen Annahmen basieren. Ob eine bestimmte Anlagenkonfiguration tatsächlich implementierbar ist und somit eventuell eine wirtschaftlich vertretbare Variante darstellt, hängt letztendlich von Reinigungsziel und -leistung im konkreten Fall ab.

Die spezifischen Behandlungskosten der drei Verfahrensvarianten mit den jeweiligen Anlagekonfigurationen sind in Tabelle 8-7 und Tabelle 8-8 aufgeführt. Bei allen Verfahrensvarianten lassen sich sinkende, spezifische Behandlungskosten mit steigender Anlagengröße verzeichnen. Die spezifischen Behandlungskosten liegen für die PAK-, GAK und BAK-Verfahren abhängig von der Anlagengröße und der Anlagenkonfiguration jeweils bei 4,76 – 13,09, 5,42 – 13,77 sowie 4,81 – 10,92 €/EW·a. Werden die Jahreskosten auf die anfallende Abwassermenge bezogen, so ergeben sich die Behandlungskosten für die PAK-, GAK und BAK-Verfahren jeweils zu 0,07 – 0,18, 0,07 – 0,19 sowie 0,07 – 0,15 €/ m³ Abwasser. Diese zusätzlichen Kosten der nachgeschalteten Behandlung würden die Abwasserreinigungskosten in der Regel um ca. 5 – 10% erhöhen.

Tabelle 8-7: Spezifische Behandlungskosten dreier Verfahrensvarianten in €/EW·a

Verfahrensvariante		Anlagengröße (EW)				
		20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
PAK	10 mg/L	11,78	7,45	5,54	4,82	4,76
	20 mg/L	13,09	8,76	6,85	6,13	6,07
GAK	2 m/h	13,77	9,03	8,87	8,82	8,81
	5 m/h	11,98	8,24	6,69	6,28	6,27
	10 m/h	10,81	7,68	6,39	5,44	5,42
BAK	1,25 m/h	10,92	7,63	7,55	7,51	7,50
	2 m/h	9,77	5,03	4,87	4,82	4,81

Tabelle 8-8: Spezifische Behandlungskosten dreier Verfahrensvarianten in €/m³ Abwasser

Verfahrensvariante		Anlagengröße (EW)				
		20.000	50.000	100.000	250.000	400.000
PAK	10 mg/L	0,16	0,10	0,08	0,07	0,07
	20 mg/L	0,18	0,12	0,09	0,08	0,08
GAK	2 m/h	0,19	0,12	0,12	0,12	0,12
	5 m/h	0,16	0,11	0,09	0,09	0,09
	10 m/h	0,15	0,11	0,09	0,07	0,07
BAK	1,25 m/h	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10
	2 m/h	0,13	0,07	0,07	0,07	0,07

In Tabelle 8-9 sind Angaben zu spezifischen Jahreskosten zur Behandlung von Arzneimittlrückständen aus ausgewählten Literaturstellen zusammengestellt. Die in dieser Arbeit ermittelten spezifischen Jahreskosten für das PAK-Verfahren stimmen mit den Angaben von Mertsch et al. (2013) relativ gut überein. Wie bereits diskutiert, bietet dies einen Hinweis darauf, dass die Kostenberechnungen plausibel sind. Im Vergleich zu den Kostenangaben anderer Literaturquellen stimmen die hier ermittelten Behandlungskosten der PAK- und GAK-Verfahren mit den Angaben von Fahlenkamp et al. (2008), MKULNV NRW (2008) und Fahlenkamp et al. (2008) relativ gut überein. Die Kostenangaben von Ivaschekkin (2006) und Dohmann et al. (2005) sind vergleichbar höher. Die hohen Kostenangaben von Ivaschekkin (2006) für die GAK und PAK-Verfahren sind jeweils auf die hoch angesetzten investitionsabhängigen Kosten für Filteranalgen und auf die hohe PAK-Dosis von 50 mg/L zurückzuführen. Der Grund der vergleichbar hohen Kostenangaben von Dohmann et al. kann nicht erklärt werden, da die entsprechenden Randbedingungen nicht angegeben sind. Insgesamt lässt sich erkennen, dass die Kostenangaben aus verschiedenen Quellen

in einem großen Schwankungsbereich liegen, was meistens auf die unterschiedlichen Randbedingungen zurückzuführen ist.

Tabelle 8-9: Zusammenstellung einer Auswahl unterschiedlicher Angaben zu spezifischen Jahreskosten für die Behandlung von Arzneimittelrückständen mit PAK- und GAK-Verfahren, modifiziert nach Mertsch et al. (2013)

	Spezifische Jahreskosten (€/m ³ Abwasser)	Literaturstelle
PAK	3,84 – 7,2 €/EW·a	
	0,06 – 0,16	Mertsch et al., 2013
	0,10 – 0,25	Dohmann et al., 2005
	0,16 – 0,19	Ivaschechkin, 2006
	0,098 – 0,152	Fahlenkamp et al., 2008
	0,11 – 0,13	MKULNV NRW, 2008
GAK	0,34 – 0,5	Ivaschechkin, 2006
	0,101 – 0,168	Fahlenkamp et al., 2008

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entdeckung von neuen Schadstoffen und Schadstoffgruppen in unseren Umweltsystemen sowie ihren negativen Auswirkungen auf Menschen und sonstige Lebewesen bringt ohne Zweifel für die Wasserwirtschaft neue Aufgaben mit sich. Sowohl die Trinkwasserversorgung, als auch die Abwasserbehandlung müssen sich darauf vorbereiten, ihre Reinigungsziele zukünftig auf diese „emerging pollutants“ zu erweitern. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Stoffgruppen der „emerging pollutants“ untersucht, Microcystin-LR und Arzneimittelrückstände. Ersteres ist die toxischste Spezies der von Cyanobakterien freigesetzten Toxine, die überwiegend in tropischen und subtropischen Regionen Probleme in der Trinkwasserversorgung verursacht. Letztere sind die Folge des steigenden Konsums von Arzneimitteln vor allem in Ländern mit hohem Wohlstand. Arzneimittelrückstände gelangen durch das Abwasser in die Umweltmatrices und stellen potentielle Risiken für Menschen und die Umwelt dar.

Sowohl bezüglich Microcystin-LR als auch Arzneimittelrückständen befindet sich die Wasserwirtschaft noch mehr oder weniger in der Phase, die verschiedensten Verfahren und Verfahrenskombinationen bezüglich ihrer Tauglichkeit und ihrer Leistungsgrenzen zu überprüfen, da die Auseinandersetzung mit beiden Stoffgruppen erst in den letzten zehn Jahren intensiviert wurde. Unter den bisher am meisten untersuchten Verfahren haben sich die Verfahren der Adsorption mit Aktivkohle und der chemischen Oxidation bezüglich beider Zielstoffgruppen als effektiv erwiesen; beide haben jedoch den Nachteil, dass sie im Vergleich zu biologischen Verfahren einen hohen Verbrauch an Energie und Material verursachen und weniger nachhaltig sind. Das Biofiltrationsverfahren, welches bisher vor allem zur Entfernung von Arzneimittelrückständen noch sehr unzureichend untersucht worden ist, bietet gerade hinsichtlich der Nachhaltigkeit einen deutlichen Vorteil.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das Biofiltrationsverfahren zur Entfernung von Microcystin-LR und ausgewählten Arzneimittelrückständen im Bezug auf die Reinigungsleistung, ihre Beeinflussbarkeit und Abhängigkeit, die Abbaumechanismen im Biofilter sowie die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen insgesamt mehr Kenntnisse über die Biofiltration zur Entfernung von Mikroverunreinigungen und darüber hinaus konkrete Anhaltspunkte für die Beurteilung der Einsetzbarkeit des Verfahrens liefern.

Die Reinigungsleistung der Biofiltration hat sich bezüglich beider Stoffgruppen als sehr hoch erwiesen. Allerdings wurden deutliche Unterschiede mit verschiedenen Trägermaterialien festgestellt. Unter den drei verwendeten Trägermaterialien Aktivkohle, Braunkohle und Basalt wurden die höchsten Entfernungsraten durch den Braunkohle- und Aktivkohlefilter erreicht. Der Biofilter mit Basalt als Trägermaterial erzielte eher moderate bis niedrige Entfernungsraten.

Der Braunkohlefilter konnte in allen durchgeführten Versuchen bei beiden Stoffgruppen Entfernungsraten von > 90% erzielen. Bei Microcystin-LR wurden auch Untersuchungen bei teilweise sehr hohen Zulaufkonzentrationen und Raumbelastungen von bis zu 37,6 µg/L bzw. 65,7 µg/L·h durchgeführt. Der

Braunkohlefilter zeigte nur eine geringfügige Abnahme der Entfernrungsrate bei Zunahme der Belastungen bis zu den oben genannten Werten. Die gewählte Filterkontaktzeit variierte dabei zwischen 0,5 und 2h. Bei den vier ausgewählten Arzneimitteln Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin und Sulfamethoxazol wurde der Filter mit im Kläranlagenablauf üblichen Zulaufkonzentrationen beschickt. Die maximale Zulaufkonzentration und Raumbelastung lagen jeweils bei 4 µg/L bzw. 1,2 µg/L·h. Die Filterkontaktzeit betrug 1 bis 3,5h.

Der Aktivkohlefilter zeigte ebenfalls beträchtlich hohe Reinigungsleistungen bei beiden Stoffgruppen. Allerdings wurde in den Versuchen mit Microcystin-LR bei hohen Zulaufkonzentrationen und Raumbelastungen auch eine deutliche Abnahme der Entfernrungsraten beobachtet. Eine Entfernrungsrate von >70% konnte für Zulaufkonzentrationen bis zu 30 µg/L erreicht werden, wenn die Filterkontaktzeit nicht unter 1h lag. Dies entsprach einer Raumbelastung von 30 µg/L·h. Bei einer noch kürzeren Filterkontaktzeit oder höheren Raumbelastungen nahmen die Entfernrungsraten bis auf 50% ab. Bei den vier ausgewählten Arzneimitteln wurden Entfernrungsraten von stets über 80% erreicht. Die maximale Zulaufkonzentration und Raumbelastung betrugen dabei 15,3 µg/L bzw. 11 µg/L·h.

Der Basaltfilter stellte sich im Vergleich zu den Braunkohle- und Aktivkohlefiltern als der leistungsschwächste heraus. Bei Microcystin-LR wurde nur selten eine Entfernrungsrate von über 50% erreicht, lediglich bei niedrigen Raumbelastungen von weniger als 15 µg/L·h. Bei den vier Arzneimitteln konnte der Basaltfilter Carbamazepin und Sulfamethoxazol nicht entfernen. Ibuprofen konnte bis zu einer Raumbelastung von 1,2 µg/L·h noch zu über 70% eliminiert werden, während die Entfernrungsrate von Diclofenac bereits ab einer Raumbelastung von 0,5 µg/L·h auf unter 20% abgesunken ist.

Die Braunkohle und Aktivkohle stellen sich daher als besser geeignete Materialien für Biofilter heraus. Dieser Leistungsunterschied lässt sich mutmaßlich auf zwei Faktoren zurückführen. Einerseits können Aktivkohle und Braunkohle im Vergleich zu Basalt durch ihre deutlich größere spezifische Oberfläche viel mehr Ansiedlungsfläche für Mikroorganismen bieten. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter auch nach einer langen Filterlaufzeit immer noch Adsorptionskapazität vorhanden ist, die entweder noch nicht vollständig erschöpft ist oder durch Mikroorganismen regeneriert wird, indem Mikroorganismen die adsorbierten Stoffe umsetzen und somit Adsorptionskapazität freisetzen. Substrate werden also zunächst physikalisch adsorbiert, bevor sie dann sukzessiv biologisch abgebaut werden.

Die erforderliche Filterkontaktzeit zur Entfernrung beider Zielstoffgruppen bewegt sich in der Größenordnung von wenigen Stunden. Eine deutlich kürzere Filterkontaktzeit auf weniger als eine Stunde ist eher nicht ausreichend, um die entsprechende Entfernrungsrate zu erreichen. Es ist nicht möglich, zur Behandlung der beiden Zielstoffgruppen den Biofilter wie einen Schnellfilter mit einer Filterkontaktzeit von 10 bis 15 min zu betreiben.

Die systematische Untersuchung zur Entfernrung von Microcystin-LR hat gezeigt, dass die Entfernrungsgeschwindigkeit von Microcystin-LR direkt von Zulaufkonzentration

und Raumbelastung abhängig ist. Es lässt sich feststellen, dass sich die Entfernungsgeschwindigkeit bei allen drei Filtern bei steigender Zulaufkonzentration bzw. Raumbelastung erhöht. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Substratkonzentration hin. Es bestehen außerdem bei Aktivkohle- und Braunkohlefiltern nahezu lineare Korrelationen zwischen Entfernungsgeschwindigkeit und Zulaufkonzentration (bei gleicher Kontaktzeit) sowie zwischen Entfernungsgeschwindigkeit und Raumbelastung.

Basierend auf dieser Erkenntnis lässt sich die Reaktion in beiden Biofiltern mit einer Reaktionskinetik zwischen nullter und erster Ordnung beschreiben. Zusammen mit dem Modell der Pfropfenströmung wurden folgende Modelle zur Beschreibung der Entfernung von Microcystin-LR in Biofiltern ermittelt:

Aktivkohlefilter:
$$C_e = \frac{C_0}{e^{(1,33 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})}}$$

Braunkohlefilter:
$$C_e = \frac{C_0}{e^{(4,47 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{V}{Q})}}$$

Aus den ermittelten Modellen wird ersichtlich, dass die Entfernrungsrate von Microcystin-LR nicht allein von dem summarischen Parameter Raumbelastung, sondern jeweils separat von der Zulaufkonzentration und der Kontaktzeit beeinflusst wird. Beim Braunkohlefilter ist jedoch der Einfluss der Kontaktzeit auf die Reinigungsleistung des Filters wesentlich geringer als beim Aktivkohlefilter, sodass die Raumbelastung als der entscheidende Parameter für die Leistung des Braunkohlefilters betrachtet werden kann. Die Modelle bieten eine Möglichkeit an, die Reinigungsleistung eines Biofilters zur Entfernung von Microcystin-LR bei einer bestimmten Filterkontaktzeit zu prognostizieren. Bei der Dimensionierung einer neuen Biofilteranlage können die Modelle einen Anhaltspunkt für die Auswahl der richtigen Filterkontaktzeit bieten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird untersucht, welchen quantitativen Anteil an der Reinigungsleistung die beiden Eliminationsmechanismen, biologischer Abbau und Adsorption in einem Biofilter mit adsorptivem Trägermaterial haben. Bei Biofiltern mit adsorptivem Trägermaterial sind die Entwicklung der biologischen Aktivität einerseits und die Erschöpfung der Adsorptionskapazität andererseits zwei ineinander übergreifende bzw. sich überlagernde Prozesse, die nicht voneinander zu trennen sind. Ebenso ist es schwierig zu bestimmen, ab welchem Zeitpunkt die Trägermaterialien keine bedeutsame Adsorptionskapazität mehr besitzen. Versuche zum Beladungszustand der Filter zeigten, dass das adaptierte Material im Vergleich zum unbeladenen Material wesentlich schwächer war. Um eine noch genauere und quantitative Aussage zu treffen, wurde ein zusätzlicher Versuch mit zwei identischen Aktivkohlefiltern durchgeführt. Dabei wurden beide Filter biologisch adaptiert und anschließend wurde ein Filter sterilisiert. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die CSB-Entfernung zu 75% auf den biologischen Abbau und zu 25% auf die noch vorhandene oder durch Biomasse regenerierte Adsorptionskapazität zurückzuführen

war. Der biologische Abbau spielt daher beim Aktivkohle- und Braunkohlefilter eine deutlich übergeordnetere Rolle als die Adsorption.

Bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde das Biofiltrationsverfahren mit zwei Adsorptionsverfahren (Pulveraktivkohle und granuliert Aktivkohle) verglichen. Kostenrechnungen wurden für den Fall der Nachrüstung einer Kläranlage zur Behandlung von Arzneimittelrückständen mit den drei betrachteten Verfahren durchgeführt. Das Biofiltrationsverfahren stellt sich wirtschaftlich betrachtet als ein konkurrenzfähiges Verfahren zu den beiden Adsorptionsverfahren dar. Die Wirtschaftlichkeit des Biofiltrationsverfahrens wird allerdings stark durch die Filtergeschwindigkeit bestimmt. Bei einer Filterkontaktzeit von 75 min liegen die Jahreskosten des Biofiltrationsverfahrens auf derselben Höhe wie die Jahreskosten des Adsorptionsverfahrens mit Pulveraktivkohle und einer geringen Zugabemenge von 10 mg/L. Im Vergleich zum Adsorptionsverfahren mit granulierter Aktivkohle sind die Jahreskosten des Biofiltrationsverfahrens mit einer Filterkontaktzeit von 75 min sogar geringer, wenn das Adsorptionsverfahren mit granulierter Aktivkohle bei einer Kontaktzeit von ≥ 15 min betrieben wird. Sollte das Biofiltrationsverfahren mit einer Filterkontaktzeit von 2 h ausgelegt werden, können sich die Jahreskosten allerdings durch die deutlich zunehmende Anlagegröße um bis zu 56% erhöhen. Damit würden die Jahreskosten des Biofiltrationsverfahrens wieder höher liegen als die Jahreskosten des Adsorptionsverfahrens mit Pulveraktivkohle oder granulierter Aktivkohle.

Die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit des Biofiltrationsverfahrens zu dem Adsorptionsverfahren, trotz der erforderlichen Anlagengröße aufgrund der relativ langen Kontaktzeit, hängt letztendlich damit zusammen, dass das Verfahren auf biologischem Abbau basiert ist und somit kein Austausch des Filtermaterials benötigt wird. Die Adsorptionsverfahren haben hingegen einen hohen Materialverbrauch und sind mit entsprechend höheren Betriebskosten verbunden. Dieses Merkmal des Biofiltrationsverfahrens stellt sich somit als der größte Vorteil des Verfahrens gegenüber Adsorptionsverfahren heraus.

Basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lässt sich bereits erkennen, dass weiterführende Untersuchungen erforderlich sind, um die noch offenen Fragen zu beantworten. Zuerst sollte geklärt werden, ob der Biofilter auch gegenüber weiteren Arzneimittelrückständen eine hohe Reinigungsleistung aufweist. Ziel der Untersuchungen sollte nicht nur die Elimination der Zielstoffe sein. Es sollte geklärt werden, ob die Zielstoffe vollständig zersetzt oder in Metaboliten umgewandelt werden. Die Effektivität des Biofilters sollte vor dem Hintergrund der Filterlaufzeit, des Austauschvolumens und eventuell der kumulativen DOC-Elimination erfasst werden, um auf Dauer und in Abhängigkeit von den genannten Einflussgrößen eine Aussage über die Reinigungsleistung des Biofilters treffen zu können. Betriebstechnisch gesehen sollte die Filterkontaktzeit im Bezug auf die vorgesehenen Reinigungsziele noch genauer bestimmt werden, da diese wie bereits erwähnt die Kosten des Verfahrens stark beeinflusst. Ein anderer betrieblicher Faktor, der in die weiteren Untersuchungen aufgenommen werden sollte, ist die Rückspülung. Da die Rückspülung für den großtechnischen Betrieb unvermeidbar ist, sollte deren Einfluss auf die Reinigungsleistung des Biofilters erfasst werden.

10 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C., Böhler, M., Hollender, J., Siegrist, H., Schweiz, D. (2011): Verfahrenstechnische Ansätze zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus dem Abwasser – Kosten, Energieverbrauch und Effizienz der Verfahren. In: *44. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft*. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen
- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., Von Gunter, U., Zimmermann, S., (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Studie der EAWAG für das Bundesamt für Umwelt (BAFU) und des Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL) des Kantons Zürich.
- Acero, J. L. Rodriguez, E., Meriluoto, J. (2005): Kinetics of Reactions Between Chlorine and the Cyanobacterial Toxins Microcystins. *Water Res.* 39(8):1628-38.
- Adaskaveg, J. E., Hine, R. B. (1985): Copper Tolerance and Zinc Sensitivity of Mexican Strains of *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria*, Causal Agent of Bacterial Spot of Pepper. *Plant Disease.* 69(11):993-6.
- Al Imroatul, A. (2012): Removal of human pharmaceuticals from effluents of wastewater treatment plant using biofilter systems. unveröffentlichte Masterarbeit, Fakultät für Lebenswissenschaften der technischen Universität Braunschweig
- Al Momani, F. A., Jarrah, N., (2010): Treatment and kinetic study of cyanobacterial toxin by ozone. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 45(6):719-31.
- Al Momani, F., Smith, D. W., Gamal, El-Din. M. (2008): Degradation of Cyanobacteria Toxin by Advanced Oxidation Processes. *J Hazard Mater.* 150(2):238-49.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. (2002): Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50(10):1319–30.
- ATV (Hrsg.) (1997): *ATV-Handbuch: Biologische und weitergehende Abwasserreinigung*. Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin
- Australian Government (Hrsg.) (2011): *Australian Drinking Water Guidelines 2011*.
- Bahr, C., Ernst, M., Jekel, M., (2007): Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. *Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5*, Berlin
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.) (2008): *Arzneistoffe in der Umwelt*.

- Beier, S. (2010): Elimination von Arzneimitteln aus Krankenhausabwasser (Bd. 222). Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen
- Bernezeau, F. (1994): Can microcystins enter drinking water distribution systems, In: *Toxic Cyanobacteria, Current Status of Research and Management - Proceedings of an International Workshop*, Adelaide, Australia. American Water Works Association Research Foundation, Australian Centre for Water Quality Research, Centre for Water Research, Belgium.
- Böhler, M., Zwickelpflug, Dorusch, F., (2010): Vergleichende Untersuchungen verschiedener Anwendungen von Pulveraktivkohle zur Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. In: *43. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft*. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen
- Bourne, D. G., Blakeley, R. L., Riddles, P., Jones, G. J. (2006): Biodegradation of the cyanobacterial toxin microcystin LR in natural water and biologically active slow sand filters. *Water Res.* 40(6):1294-302.
- Bourne, D. G., Riddles, P., Jones, G. J., Smith, W., Blakeley, R. L. (2001): Characterisation of a gene cluster involved in bacterial degradation of the cyanobacterial toxin microcystin LR. *Environ Toxicol.* 16(6):523-34
- Bourne, D. G., Jones, G. J., Blakeley, R. L., Jones, A., Negri, A. P., Riddles, P. (1996): Enzymatic pathway for the bacterial degradation of the cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin LR. *Appl Environ Microbiol.* 62(11):4086-94.
- Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Sanderson, H., Sibley, P. K., Solomon, K. R. (2004): Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environ Toxicol Chem.* 23(2):371-82.
- Brooke, S., Newcombe, G., Nicholson, B., Klass, G. (2006) Decrease in Toxicity of Microcystins LA and LR in Drinking Water by Ozonation. *Toxicon*, 48(8):1054-9.
- Brookes, J. D., Daly, R., Regel, R. H. (ed.) (2008): Reservoir Management Strategies for Control and Degradation of Algal Toxins. AWWA Research Foundation, Denver
- Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) (Hrsg.) (2003): Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Hermann, H. D, (2009): Trinkwasserrelevante Stoffe in der Umwelt: Beschreibung und Bewertung. LNUG Güstrow 14.10.09
- Carlile, P.R. (1994): Further Studies to Investigate Microcystin-LR and Anatoxin-a Removal from Water. Report No. 0458. Foundation for Water Research, Marlow, UK.
- Castenholz, R. W. (1973): Ecology of blue-green algae in hot springs. In: *The Biology of Blue-Green Algae*. N. G. Carr and B. A. Whitton (ed.), Blackwell, London, 379-414.

- Characklis, W. G. und Marshall, K. C. (1990): Biofilms. 1. Aufl., John Wiley & Sons, INC.
- Choi, O., Deng, K. K., Kim, N. J., Ross, L. Jr., Surampalli, R. Y., Hu, Z. (2008): The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Res.* 42(12):3066-74.
- Chorus, I. (2006): Current Approaches to Cyanotoxin Risk Assessment, Risk Management and Regulations. Madrid
- Chorus, I. (2005): Current approaches to Cyanotoxin risk assessment, risk management and regulations in different countries. Umweltbundesamt
- Chorus, I., (2001): Cyanotoxins occurrence, causes, consequences. Springer Verlag, Heidelberg
- Chorus, I., Bertram, J. (1999): Toxic cyanobacteria in water, a guide to their public health consequences, monitoring and management. WHO
- Chorus, I. (1998): Die Blaualgen ("Cyanobakterien") - eine Berliner Besonderheit welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Massenhaften Auftreten von Blaualgen und der Nutzung von Badegewässern? In: *Nachhaltigkeit im Wasserwesen in der Mitte Europas*. Symposium 17-19 June, 1998, Berlin (In Press).
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H. (2005): Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* (19):4797-807.
- Cook, D., Newcombe, G. (2008): Comparison of Modeling of the Adsorption of Two Microcystin Analogues onto Powdered Activated Carbon. *Environ Technol.* 29(5):525-534.
- Cook, D., Newcombe, G. (2002): Removal of Microcystin Variants with Powered Activated Carbon. *Water Sci Technol: Water Supply.* 2(5-6):201-7.
- Craig, K., Bailey, D. (1995): Cyanobacterial toxin microcystin 'LR' removal using activated carbon, Hunter Water Corporation experience. In: *Proceedings of the Australian Water and Wastewater Association 16th Federal Convention*, Sydney.
- Croll, B, Hart, J. (1996): Algal toxins and customers. UKWIRAWWARF Technology Transfer Conference, Philadelphia.
- de Albuquerque Júnior, E. C., Mendez, M. O. A., Coutinho, A. D. R., Franco, T. T (2008): Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. *Materials Research.* 11(3):370-80.
- Dehm, S. (2005): Ermittlung von Bemessungswerten für Absetzbecken zur Abtrennung von Pulveraktivkohle. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachbereich Bauingenieurwesen der Hochschule Biberach

- Dohmann, M., Herbst, H., Schilling, S. (2005): Kosten der gezielten Elimination organischer Spurenstoffe aus Abwässern. In: *38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft*. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1994): Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon, *Water Res.* 28(8):1735-42.
- Donati, C. D., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1993): Adsorption of microcystin-LR by powdered activated carbon. *Wat J AWWA.* 20(3):25-28.
- Dor, I., Danin, A. (1996): Cyanobacterial desert crusts in the Dead Sea Valley, *Algological Studies/Archiv für Hydrobiologie, Supplement Volumes.* 83:197-206.
- DVGW, ARW, ATT, AWBR, AWE und AWWR (Hrsg.) (2011): Forderungen zum Schutz von Fließgewässern und Talsperren zur Sicherung der Trinkwasserversorgung.
- European Medicines Agency (EMA) (Hrsg.) (2011): Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use.
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N., Launer, M. (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Phase 3, Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Lehrstuhl Umwelttechnik, Technische Universität Dortmund
- Falconer, I. R., Smith, J. V., Jackson, A. R., Jones, A., (1988): Runnegar, M. T. Oral toxicity of a bloom of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* administered to mice over periods up to 1 year. *J Toxicol Environ Health.* 24(3):291-305.
- Fay, P. (1965): Heterotrophy and nitrogen fixation in *Chlorogloea fritschii*. *J Gen Microbiol.* 39:11-20.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J. (2003): Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of Carbamazepin, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55(3):359-70.,
- Francis, G. (1878): Poisonous Australian lake. *Nature.* 18:11-12.
- Fromm, J. (2007): Einfluss der Reaktorgröße auf die Feststoffverfrachtung in ein zugehöriges Absetzbecken. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachbereich Bauingenieurwesen der Hochschule Biberach
- Gibson, R., Smith, M. D., Spary, C. J., Tyler, C. R., Hill E. M. (2005): Mixtures of estrogenic contaminants in bile of fish exposed to wastewater treatment works effluents. *Environ Sci Technol.* 39(8):2461-71.
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H. Giger, W. (2007): Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci Total Environ.* 372(2-3):361-71

- Göbel, A., McArdell, C. S., Suter, M. J. F., Giger, W. (2004): Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Anal Chem.* 76(16):4756-64.
- Grützmacher, G., Böttcher, G., Chorus, I., Bartel, H. (2002): Removal of Microcystins by Slow Sand Filtration. *Environ Toxicol.* 17(4):386-94.
- Günthert, F., Reicherter, E. (2001): Investitionskosten der Abwasserentsorgung. Oldenbourg Wissensch. Verlage
- Hart, J., Stott, P. (1993): Microcystin-LR Removal from Water. Report FR 0367. Foundation for Water Research, Marlow, UK.
- Henriksen, P., Carmichael, W. W., An, J., Moestrup, Ø. (1997): Detection of an anatoxin-a(s)-like anticholinesterase in natural blooms and cultures of cyanobacteria/blue-green algae from Danish lakes and in the stomach contents of poisoned birds. *Toxicon.* 35(6), 901-13.
- Himberg, K., Keijola, A., Hiisvirta, L., Pyysalo, H., Sivonen, K. (1989): The Effect of Water Treatment Processes on the Removal of Hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* Cyanobacteria: A Laboratory Study. *Water Res.* 23(8):979-84.
- Hirsch-Kauffmann, M., Schweiger M. (2006): Biologie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011): Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Res.* 45(9):2954-64.
- Ho, L., Hoefel, D., Palazot, S., Sawade, E., Newcombe, G., Saint, C. P., Brookes, J. D. (2010): Investigations into the biodegradation of microcystin-LR in wastewaters. *J Hazard Mater.* 180(1-3):628-33.
- Ho, L., Tanis-Plant, P., Kayal, N., Slyman, N., Newcombe, G. (2009): Optimising water treatment practices for the removal of *Anabaena circinalis* and its associated metabolites, geosmin and saxitoxins. *J Water Health.* 7(4):544-56.
- Ho, L., Slyman, N., Kaeding, U., Newcombe, G. (2008): Optimizing PAC and Chlorination Practices for Cylindrospermopsin Removal. *Journal AWWA.* 100(11):88-96.
- Ho, L., Hoefel, D., Saint, C. P., Newcombe, G. (2007a): Isolation and identification of a novel microcystin-degrading bacterium from a biological sand filter. *Water Res.* 41(20):4685-95.
- Ho, L., Hoefel, D., Gaudieux, A. L., Humpage, A. R., Saint, C. P., Newcombe, G. (2007b): Elimination of microcystins and associated toxicity through biofiltration processes, Protokoll von: Water Works Association – WGTC Conference, Denver
- Ho, L., Meyn, T., Keegan, A., Hoefel, D., Brookes, J., Saint, C.P., Newcombe, G. (2006a) Bacterial degradation of microcystin toxins within a biologically active sand filter. *Water Res.* 40, 768–774

- Ho, L., Hoefel, D., Meyn, T., Saint, C. P., Newcombe, G. (2006b): Biofiltration of microcystin toxins: an Australian perspective. In: Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes. R. Gimbel (ed.), London, IWA Publishing
- Ho, L., Hoefel, D., Aunkofer, W., Meyn, T., Keegan, A.; Brookes, J., Saint, C., Newcombe, G. (2006c): Biological filtration for the removal of algal metabolites from drinking water. *Water Sci Technol.: Water Supply*. 6(2):153-9.
- Ho, L., Onstad, G., von Gunten, U., Rinck-Pfeiffer, S., Craig, K., Newcombe, G. (2006d): Differences in the chlorine reactivity of four microcystin analogues. *Water Res.* 40(6):1200-09.
- Hoeger, S. J., Hitzfeld, B. C., Dietrich, D. R. (2005): Occurrence and Elimination of Cyanobacterial Toxins in Drinking Water Treatment Plants. *Toxicol Appl Pharmacol.* 203(3):231-42.
- Hoeger, S. J. (2003): Problems during drinking water treatment of cyanobacterial-loaded surface waters: Consequences for human health. Fakultät für Biologie Universität Konstanz.
- Hoeger, S. J., Dietrich, D. R., Hitzfeld, B. C. (2002): Effect of Ozonation on the Removal of Cyanobacterial Toxins During Drinking Water Treatment. *Environ Health Perspect.* 110(11):1127-32.
- Hoffman, L. E., Hendrix, J. L. (1976): Inhibition of *Thiobacillus ferrooxidans* by soluble silver. *Biotechnol Bioeng.* 18(8):1161-5.
- Hoffmann, J. R. H., Removal of Microcystin toxins in water purification processes, in: *Water SA*, Band 2, Nr. 2, April 1976, S. 58-60
- Huang, W. J., Cheng, B. L., Cheng, Y. L. (2007): Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *J Hazard Mater.* 141(1):115-22.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A., Von Gunten, U., (2005): Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ Sci Technol.* 39(11):4290-9.
- Hudnell, H. K. (ed.) (2008): *Cyanobacterial Harmful Algal Blooms: State of the Science and Research Needs*. Springer, New York
- Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH (Hrsg.) (2008): *Humanarzneimittelwirkstoffe: Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen. Strategien zum Umgang mit Arzneimittelwirkstoffen im Trinkwasser (START)*.
- Ivashechkin, P. (2005): Bericht zum Vorhaben „Literaturauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern.“ für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW.
- Jaag, O. (1945): *Untersuchungen über die Vegetation und Biologie der Algen des nackten Gesteins in den Alpen, im Jura und im schweizerischen Mittelland*.

Kryptogamenflora der Schweiz, Band IX, Heft 3. Kommissionsverlag
Buchdruckerei Bächler and Co., Bern.

- Jochimsen, E. M., Carmichael, W. W., An, J., Cardo, D. M., Cookson, S. T., Holmes, C. E. M., Antunes, M. B., de Melo Filho, D. A., Lyra, T. M., Barreto, V. S. T., Azevedo, S. M. F. O., Jarvis, W. R. (1998): Liver failure and death after exposure to microcystins at a haemodialysis center in Brazil. 1998, *New Engl J Med.* 338(13):873-8.
- Jones, G., Chorus, I. (2001): Toxic Cyanobacteria - Towards a Global Perspective. Fifth International Conference on Toxic Cyanobacteria, Noosa, Queensland, Australia, July 15–20, 2001
- Jones, G. J., Orr, P. T. (1994): Release and degradation of microcystin following algaecide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay. *Wat Res.* 28(4): 871-6.
- Jones, G., Minatol, W., Craig, K., Naylor, R. (1993) Removal of low level cyanobacterial peptide toxins from drinking water using powdered and granular activated carbon and chlorination. Result of laboratory and pilot plant studies. In: *Proceedings of the Australian Water and Wastewater Association 15th Federal Convention*, Gold Coast, Australia
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T., Siegrist, H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39(14):3139-52.
- Keijola, A. M., Himberg, K., Esala, A. L., Sivonen, K. Hiisvirta, L. (1988): Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot-scale experiments. *Tox Assess.* 3(5):643-56.
- Kimura, K., Hara, H., Watanabe, Y. (2007): Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors. *Environ Sci Technol.* 41(10):3708-14.
- Kopf, G. (1997): Wirkung endokriner Stoffe in Biotests mit Wasserorganismen. In: *Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser.* vol. 50, 82-101, Oldenbourg, München
- Krüger, T. (2010): Vergleichende Untersuchungen zur Toxinbildung durch Cyanobakterien unterschiedlicher Provenienz. Biologisch-Pharmazeutischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena
- Kuiper-Goodman, T., Falconer, I., Fitzgerald, J. (1999): Human health aspects. In: *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management.* Chorus I, Bartram J, (ed.), Published by E & FN Spon im Auftrag von World Health Organization. 113–54.
- Kull, T. P. J., Backlund, P. H., Karlsson, K. M., Meriluoto, J. A. (2004): Oxidation of the Cyanobacterial Hepatotoxin Microcystin-LR by Chlorine Dioxide: Reaction Kinetics, Characterization, and Toxicity of Reaction Products. *Environ Sci Technol.* 38(22):6025-31.

- Lahti, K., Rapala, J., Färdig, M., Niemelä, M., Sivonen, K. (1997): Persistence of cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR in particulate material and dissolved in lake water. *Wat Res.* 31(5):1005–12.
- Lam, A. K. Y., Prepas, E. E., Spink, D., Hrudehy, S. E., (1995): Chemical Control of Hepatotoxic Phytoplankton Blooms: Implications for Human Health. *Water Res.* 29(8):1845-54.
- Lambert, T.W., Holmes, C. F. B., Hrudehy, S. E. (1996): Adsorption of Microcystin-LR by Activated Carbon and Removal in Full Scale Water Treatment. *Water Res.* 30(6):1411-22.
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) (Hrsg.) (2009): Erster Zwischenbericht des Programms „Reine Ruhr“ - Strategie zur Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität.
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) (Hrsg.) (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie, LANUV-Fachbericht 2
- Länge, R., Hutchinson, T. H., Croudace, C. P., Siegmund, F., Schweinfurth, H., Hampe, P., Panter, G. H., Sumpter, J. P. (2001): Effects of the synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem.* 20(6):1216-27.
- Lee, C. O., Howe, K. J., Thomson, B. M. (2012): Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater. *Water Res.* 46(4):1005-14.
- Lee, J., Walker, H. W. (2011): Adsorption of microcystin-LR onto iron oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 373(1-3):94-100.
- Liebig, M. (2005a): Untersuchungen zu Umweltrisikoaabschätzungen von Humanpharmaka und Inhaltsstoffen von Körperpflegeprodukten vor dem Hintergrundeuropäischer Bewertungskonzepte. Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/Main, Germany
- Liebig, M., Egeler, P., Oehlmann, J., Knacker, T. (2005b) Bioaccumulation of 14C-17a-ethinylestradiol by the aquatic oligochaete *Lumbriculus variegatus* in spiked artificial sediment. *Chemosphere.* 59(2):271-80.
- Lin, A. Y., Plumlee, M. H., Reinhard, M. (2006): Natural attenuation of pharmaceuticals and alkylphenol polyethoxylate metabolites during river transport: Photochemical and biological transformation. *Environ Toxicol Chem.* 25(6): 1458-64.
- Lindholm, T., Meriluoto, J. A. O. (1991): Recurrent depth maxima of the hepatotoxic cyanobacterium *Oscillatoria agardhii*. *Can J Fish Aquat. Sci.* 48(9): 1629-34.
- McArdell, C. S., Kovalova, L., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Siegrist, H. (2010): Elimination of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot

- membrane bioreactor with PAC or ozone post-treatment. In: *Conference Proceeding: SETAC Europe, 20th Annual Meeting*. Seville, Spain
- Meda, A. (2012): Einsatz von Biofiltern für die Wasser- und Nährstoffwiederverwendung und für die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung (Schriftreihe 217). Verein zur Förderung des Instituts IWAR der TU Darmstadt e.V.
- Menzel, U. (1997): Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen (Bd. 143). Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft
- Merel, S., LeBot, B., Clément, M., Seux, R., Thomas, O. (2009): Ms identification of microcystin-LR chlorination by-products. *Chemosphere*. 74(6):832-9.
- Mertsch, V., Herbst, H., Alt, K. (2013): Kosten der Elimination von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen. In: *46. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft*. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V., Aachen
- Metcalf & Eddy (2003): Wastewater engineering: treatment and reuse. 4. Ed, McGraw-Hill Education
- Metzger, J. W. (2007): Aktivkohle zur Entnahme endokrin wirksamer Substanzen. Aktivkohle Fachtagung am 26. Juni 2007, Ulm
- Metzger, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser – Verfahrenstechnische, betriebliche und ökonomische Aspekte bei der Entfernung von Spurenstoffen. Oldenbourg Industrieverlag
- Metzger, S., Kapp, H. (2007): Elimination von Arzneimitteln in der Kläranlage Neu-Ulm. In: *25. Bochumer Workshop Arzneimittel und Industriechemikalien - ein Abwasserproblem*, 54. Schriftreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum
- Miao, H. F., Qin, F., Tao, G. J., Tao, W. Y., Ruan, W. Q. (2010): Detoxification and degradation of microcystin-LR and -RR by ozonation. *Chemosphere*. 79(4):355-61
- Miao, H. F., Tao, W. Y. (2009): The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. In: *Separation and Purification Technology*. 66(1):187-93.
- Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV NRW) (Hrsg.) (2008): Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Güte- und Kostenbetrachtungen.
- Ministry of Health New Zealand (Hrsg.) (2008): Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008).
- Mohamed, Z.A., Carmichael, W. W., An, J., El-Sharouny, H. M. (1999): Activated Carbon Removal Efficiency of Microcystins in an Aqueous Cell Extract of *Microcystis aeruginosa* and *Oscillatoria tenuis* Strains Isolated from Egyptian Freshwaters. *Environ Toxicol*. 14(1):197-201.

- Nahrstedt, A., Benstöm, F., Alt, K., Burbaum, H. (2012): GAK zur Mikroschadstoffelimination in vorhandenen Abwasserfiltrationsanlagen: Kläranlagen Obere Lutter und Düren-Merken. 2. Fachsymposium Mikroschadstoffe NRW.
- Nasri, H. Bouaïcha, N., Harche, M. K. (2007): A New Morphospecies of *Microcystis* sp. Forming Bloom in the Cheffia Dam (Algeria): Seasonal Variation of Microcystin Concentrations in Raw Water and Their Removal in a Full-Scale Treatment Plant. *Environ Toxicol.* 22(4):347-56.
- NEPTUNE (2010): New sustainable concepts and processes for optimization and upgrading municipal waste water and sludge treatment - 1st Periodic Activity Report. Contract-No. 036845, Work Package 5 Dissemination
- Newcombe, G. Nicholson, B. (2004): Water treatment options for dissolved cyanotoxins. *J. Water Suppl: Res Technol.-AQUA.* 53:227-39.
- Newcombe, G., Cook, D., Brooke, S., Ho, L., Slyman, N. (2003): Treatment options for microcystin toxins: similarities and differences between variants. *Environ Technol.* 24(3):299-308.
- Newcombe, G. (2002): Removal of Algal Toxins from Drinking Water Using Ozone and GAC. AWWA Research Foundation and AWWA, Denver.
- Nicholson, B.C. Shaw, G. R., Morrall, J., Senogles, P. J., Woods, T. A., Papageorgiou, J., Kapralos, C., Wickramasinghe, W., Davis, B. C., Eaglesham, G. K., Moore, M. R. (2003): Chlorination for Degrading Saxitoxins (Paralytic Shellfish Poisons) in Water. *Environ Technol.* 24(11):1341-8.
- Nicholson, B. C., Rositano, J., Burch, M. D. (1994): Destruction of Cyanobacterial Peptide Hepatotoxins by Chlorine and Chloramine. *Water Res.* 28(6):1297-03.
- Nimptsch, J., Wiegand, C., Pflugmacher, S. (2008): Cyanobacterial Toxin Elimination via Bioaccumulation of MC-LR in Aquatic Macrophytes: An Application of the "Green Liver Concept". *Environ. Sci. Technol.* 42(22):8552-7.
- Nowotny, N. (2008): Zur Bestimmung und Berechnung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen an Aktivkohle in biologisch gereinigten Abwässern. Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen.
- Nowotny, N., Epp, B., von Sonntag, C., Fahlenkamp, H. (2007): Quantification and Modeling of the Elimination Behavior of Ecologically Problematic Wastewater Micropollutants by Adsorption on Powdered and Granulated Activated Carbon. *Environ Sci Technol.* 41(6):2050-5.
- Ochoa-Herrera, V., León, G., Banihani, Q., Field, J. A., Sierra-Alvarez, R. (2011): Toxicity of copper(II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. *Sci Total Environ.* 412-413:380-5.
- Oetken, M., Nentwig, G., Löffler, D., Ternes, T., Oehlmann, J., (2005): Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part I. The antiepileptic drug Carbamazepin. *Arch. Environ. Cont. Toxic.* 49(3):353-61.

- Onstad, G. D., Strauch, S., Meriluoto, J., Codd, G. A., von Gunten, U. (2007): Selective Oxidation of Key Functional Groups in Cyanotoxins during Drinking Water Ozonation. *Environ Sci Technol.* 41:4397-404.
- Orr, P. T., Jones, G. J., Hamilton, G. R. (2004): Removal of Saxitoxins from Drinking Water by Granular Activated Carbon, Ozone and Hydrogen Peroxide – Implications for Compliance with the Australian Drinking Water Guidelines. *Water Res.* 38(20):4455-61.
- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S. H., (2001): Microcystin-LR Adsorption by activated carbon. *J Colloid Interface Sci.* 240(1):1-8.
- Pietsch, J. Bornmann, K., Schmidt, W. (2002): Relevance of Intra- and Extracellular Cyanotoxins for Drinking Water Treatment. *Acta Hydrochim Hydrobiol.* 30(1):7-15.
- Pinnekamp, J., Keyzers, C., Montag, D., Veltmann, K. (2010): Elimination von Mikroschadstoffen – Stand der Wissenschaft. In 43. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen
- POSEIDON (2004): Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse - Detailed REPORT related to the overall project duration: January 1st, 2001 – June 30th, 2004. Contract No. EVK1-CT-2000-00047
- Putschew, A., Jekel, M. (2001): Iodierte Röntgenkontrastmittel im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf. *Vom Wasser.* 97:103-14.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., Barceló, D. (2009): Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43(3):831-41.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., Barceló, D., (2007): Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Anal Bioanal Chem.* 387(4):1365-77.
- Reed, R. H., Chudek, J. A., Foster, R., Stewart, W. D. P. (1984) Osmotic adjustment in cyanobacteria. *Arch Microbiol.* 138:333-7.
- Reif, R., Suárez, S., Omil, F., Lema, J. M. (2008): Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination.* 221(1-3):511–7.
- Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Keller, J. (2011): Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Res.* 45(9):2751-62.
- Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH (IWW) (2011): CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett, Abschlussbericht.

- Rodriguez, E. M., Acero, J. L., Spoof, L., Meriluoto, J. (2008): Oxidation of MC-LR and -RR with Chlorine and Potassium Permanganate: Toxicity of the Reaction Products. *Water Res.* 42(6-7):1744-52.
- Rodriguez, E., Sordo, A., Metcalf, J. S., Acero, J. L. (2007a): Kinetics of the Oxidation of Cylindrospermopsin and Anatoxin-a with Chlorine, Monochloramine, and Permanganate. *Water Res.* 41(9):2048-56.
- Rodriguez, E., Onstad, G. D., Kull, T. P. J., Metcalf, J. S., Acero, J. L., von Gunten, U. (2007b): Oxidative Elimination of Cyanotoxins: Comparison of Ozone, Chlorine, Chlorine Dioxide and Permanganate. *Water Res.* 41(15):3381–93
- Rositano, J., Newcombe, G., Nicholson, B., Sztajn bok, P. (2001): Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Res.* 35(1):23-32.
- Rositano, J., Nicholson, B. C. (1994): Water Treatment Techniques for Removal of Cyanobacterial Toxins from Water. Australian Centre for Water Quality Research. Salisbury, South Australia.
- Rößler, A. (2007): Betriebsbedingungen und Leistung einer Sandfilteranlage nach Aktivkohlebehandlung von Abwasser. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachbereich Bauingenieurwesen der Hochschule Biberach
- Schmidt, T. C., Kowal, S., Dopp, E., Turk, J., Kasper-Sonnenberg, M., Wilhelm, M., Magdeburg, A., Hammers-Wirtz, M., Linnemann, V., Gebhardt, W., Lyko, S., Lutze, H., Erger, C., (2013): Transformationsprodukte beim Einsatz von Ozon im kommunalen Abwasser – Bildung und Bewertung. In: *46. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft*. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen
- Schmidt, W., Willmitzer, H., Bornmann, K., Pietsch, J. (2002): Production of Drinking Water from Raw Water Containing Cyanobacteria - Pilot Plant Studies for Assessing the Risk of Microcystin Breakthrough. *Environ Toxicol.* 17(4):375-85.
- Schmidt, W., Willmitzer, H., Bornmann, K., Pietsch, J. (2002): Production of Drinking Water from Raw Water Containing Cyanobacteria - Pilot Plant Studies for Assessing the Risk of Microcystin Breakthrough. *Environ Toxicol.* 17(4):375-85.
- Schwabe, U., Paffrath, D. (Hrsg.) (2007): Arzneiverordnungs-Report 2006. Springer Medizin Verlag, Heidelberg
- Schwaiger, J., Tribskorn, R. (2005): Subletale Wirkungen von Arzneimitteln bei aquatischen Organismen, Arzneimittel in der Umwelt. In: *Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt*. Umweltbundesamt
- Senogles, P. Shaw, G., Smith, M., Norris, R., Chiswell, R., Mueller, J., Sadler, R., Eaglesham, G. (2000): Degradation of the Cyanobacterial Toxin Cylindrospermopsin, from *Cylindrospermopsis raciborskii*, by Chlorination. *Toxicon.* 38(9):1203-13.
- Shawwa, A. R., Smith, D. W. (2001): Kinetics of microcystin-LR oxidation by ozone. *Ozone: Sci. Eng.* 23(2):161-70.

- Sivonen, K., Jones, J. (1999) Cyanobacterial toxins. In: *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. Chorus I, Bartram J, (ed.), Published by E & FN Spon im Auftrag von World Health Organization. 41–112.
- Skulberg, O. M. (1996): Terrestrial and limnic algae and cyanobacteria. In: *A Catalogue of Svalbard Plants, Fungi, Algae and Cyanobacteria*. A. Elvebakk and P. Prestrud (ed.), Part 9, Norsk Polarinstitutt Skrifter, 198:383-395.
- Sontheimer, H., Haltrich, W. (1979): Untersuchungen zur Beurteilung der Qualität biologisch gereinigter Abwässer. Vom Wasser, 53. Band (Sonderdruck)
- Stalter, D., Magdeburg, A., Oehlmann, J. (2010a): Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery. *Water Res.* 44(8):2610-20.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Weil, M., Knacker, T., Oehlmann, J. (2010b): Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Res.* 44(2):439-48
- Statistisches Bundesamt (Hrsg.) (2013a): Preisindizes für die Bauwirtschaft, Fachserie 17, Reihe 4.
- Statistisches Bundesamt (Hrsg.) (2013b): Index der Erzeugerpreise gewerblicher Produkte (Inlandsabsatz) nach dem Güterverzeichnis für Produktionsstatistiken, Ausgabe 2009 (GP 2009), Lange Reihen der Fachserie 17, Reihe 2 von Januar 1995 bis April 2013.
- STOWA (2009a): Nageschakelde zuiveringstechnieken op de AWZI Leiden Zuid-West – Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken, Rapport 33. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, Amersfoort, Nederlande
- STOWA (2009b): 1-step® filter als effluentpolishingstechniek, Rapport 34. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, Amersfoort, Nederlande
- Sukenik, A., Teltch, B., Wachs, A. M., Shelef, G., Nir, I., Levanon, D. (1987): Effect of Oxidants on Microalgal Flocculation. *Water Res.* 21(5):533-9.
- Teixera, M. G. L. C., Costa, M. C. N., Carvalho, V.L.P., Pereira, M. S., Hage, E., (1993): Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. *Bull Pan Am Health Organ.* 27(3):244-53.
- Ternes, T. A., Joss, A. (2006): Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA-Publishing, London
- Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37(8):1976-82
- Ternes T. A., Meisenheimer, M., Welsch, H., Wilken R. D., Rückert, H., Berthold, G. (2001): Routes of groundwater contamination with pharmaceuticals and the

- removal drug residues during water treatment processes. In: *Proceedings of the 2nd International conference on pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in water*. October 9-11 2001, Minneapolis, National groundwater association, Westerville, Ohio
- Ternes, T. A., Hirsch, R. (2000): Occurrence and behaviour of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34(13):2741-8.
- Tsuji, K., Watanuki, T., Kondo, F., Watanabe, M. F., Nakazawa, H., Suzuki, M., Uchida, H., Harada, K. (1997): Stability of Microcystins from Cyanobacteria - IV. Effect of Chlorination on Decomposition. *Toxicon.* 35(7):1033-41.
- Tsuji, K., Setsuda, S., Watanuki, T., Kondo, F., Nakazawa, H., Suzuki, M., Harada, K. I. (1996): Microcystin levels during 1992-95 for lakes Sagami and Tsukui Japan. *Nat Toxins.* 4(4):189-94.
- Turner, P. C., Gammie, A. J., Hollinrake, K., Codd, G. A. (1990) Pneumonia associated with cyanobacteria. *British Medical Journal.* 300:1440-1.
- Ueno, Y., Nagata, S., Tsutsumi, T., Hasegawa, A., Yoshida, F., Suttajit, M., Putsch M., Vasconcelos, V. (1996): Survey of microcystins in environmental water by a highly sensitive immunoassay based on monoclonal antibody. *Nat Toxins.* 4(6):271-6.
- Umweltbundesamt (Hrsg.) (2011a): Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf.
- Umweltbundesamt (Hrsg.) (2011b): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln.
- Umweltbundesamt (Hrsg.) (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht - Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz.* 46:249-51.
- Van de Plassche, E. J., Balk, F. (1997): Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCB according to the EU-TGD. RIVM report 601503 008. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, NL.
- Van der Aa, L. T. J., Achari, V. S., Rietveld, L., C., Siegers, W. G., Van Dijk, J. C. (2004): Modelling biological activated carbon filtration: determination adsorption isotherms of organic compounds. In: *Proceedings of the 2004 Water Institute of Southern Africa (WISA) Biennial Conference*
- Von Gunten, U. (2007): The basics of oxidants in water treatment. Part B: ozone reactions. *Water Sci. Technol.* 55:25–29.

- Walsby, A. E. (1978): The gas vesicles of aquatic prokaryotes. In: *Relations Between Structure and Functioning in the Prokaryotic Cell*. R. Y. Stanier, H. J. Rogersand, J. B. Ward (ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 338.
- Wang, H. X., Ho, L., Lewis, D. M., Brookes, J. D., Newcombe, G. (2007): Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Res.* 41(18):4262–70.
- Webb, S., Ternes, T., Gibert, M., Olejniczak, K. (2003): Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicol Lett.* 142(3):157-67.
- Weemaes, M., Fink, G., Lachmund, C., Magdeburg, A., Stalter, D., Thoeye, C., De Guelde, G., Van De Steene, B. (2011): Removal of micropollutants in WWTP effluent by biological assisted membrane carbon filtration (BioMAC). *Water Sci Technol.* 63(1):72-9.
- Wenzel, A., Schäfers, C., Vollmer, G., Michna, H., Diel, P. (2001): Research efforts towards the development and validation of a test method for the identification of endocrine disrupting chemicals, Final report, contract B6-7920/98/000015. Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München
- Westrick, J. A., Szlag, D. C., Southwell, B. J., Sinclair, J., (2010): A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. *Anal Bioanal Chem.* 397(5):1705–14.
- Whitton, B. A. (1992): Diversity, ecology and taxonomy of the cyanobacteria. In: *Photosynthetic Prokaryotes*. N. H. Mann and N. G. Carr (ed.), Plenum Press, New York, 1-51.
- WHO (Hrsg.) (2003): Guidelines for safe recreational water environments. Chapter 8 Algae and cyanobacteria in fresh water.
- Wolfgang, U. (2002): Attachment and detachment of bacteria. IWA Workshop: Biological activated carbon filtration, 29-31 Mai 2002
- Yang, H., Xie, P., Xu, J., Zheng, L., Deng, D., Zhou, Q., Wu, S. (2006): Seasonal Variation of Microcystin Concentration in Lake Chaohu, a Shallow Subtropical Lake in the People's Republic of China. *Bull Environ Contam Toxicol.* 77(3):367–74.
- Yoo, R. S., Carmichael, W. W., Hoehn, R. C. Hruday, S. E. (1995): Cyanobacterial (blue-green algal) toxins: A resource guide. AWWA Research Foundation & AWWA, Denver. 229.
- Yu, S. Z. (1995): Primary prevention of hepatocellular carcinoma. *J Gastroenterol Hepatol.* 10(6):674-82.
- Zevenhuizen, L. P. T. M., Dolfig, J., Eshuis, E. J., Scholten-Koerselman, Ineke J. (1979): Inhibitory effects of copper on bacteria related to the free ion concentration. *Microb Ecol.* 5(2):139-46.

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Aufbaus von Biofilmen (ATV, 1997)	4
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines typischen Biofiltersystems (Gujer, 2007).....	6
Abbildung 2-3: Morphologie der Cyanobakterien (munawarsmanti.blogspot.de)	7
Abbildung 2-4: Links: mit Algenblüte kontaminiertes Seewasser aus dem Chaosee gegenüber Leitungswasser; Rechts: Algenblüte im Chaosee	8
Abbildung 2-5: Strukturformel von MC-LR (Merel et al. 2009).....	11
Abbildung 2-6: Länder, in denen Ereignisse von Cyanobakterienblüten dokumentiert wurden. Die Punkte weisen nicht auf die Anzahl der Ereignisse hin. In den meisten Fällen entspricht ein Punkt mehreren Cyanobakterienblüten in dem Region. Allerdings wurde nicht in jedem Ereignis von Vergiftungsfällen berichtet. Die Farben kennzeichnen die Kontinente. (Hudnell, 2008)	12
Abbildung 2-7: Mesoporenvolumen und maximale MC-LR-Adsorptionskapazität (oben), spezifische Oberfläche und maximale MC-LR-Adsorptionskapazität (unten). Die Zahlen stehen für verschiedene im Test verwendete partikuläre Aktivkohlen (Donati et al., 1994)	26
Abbildung 2-8: Die Entfernung von MC-LR und MC-LA durch einen unbehandelten bzw. sterilisierten Aktivkohlefilter sowie einen Sandfilter in den Untersuchungen von Wang et al. (2007).....	29
Abbildung 2-9: Aktivkohlefilter-Versuch im Labormaßstab zur Entfernung von Microcystinen; Zulauf MC-LR (□), Zulauf MC-LA (○), Ablauf MC-LR (■) und Ablauf MC-LA (●) über die Versuchszeit (Newcombe et al., 2003)	31
Abbildung 2-10: Microcystin-Konzentrationen in Zu- und Ablauf während eines Respiking Experiments von Ho et al. (2006b)	32
Abbildung 2-11: Eintrittspfade von Arzneimitteln in die Umwelt (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2008)	36
Abbildung 2-12: Anzahl der Wirkstoffe mit Positivbefund in Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser in Deutschland, dargestellt nach Konzentrationsklassen der höchsten gemessenen Konzentration MEC_{max} (maximal measured environmental concentration) (Umweltbundesamt, 2011b).	38
Abbildung 2-13: Wirkstoffe mit mindestens einem Positivbefund im Trinkwasser in Deutschland, dargestellt nach der höchsten im Trinkwasser gemessenen Konzentration $MEC_{max,TW}$. Die Zahlenangabe am Balken gibt die Anzahl der Datenbankeinträge im Trinkwasser an (Umweltbundesamt, 2011b).	39
Abbildung 2-14: Vereinfachtes Schema des Ablaufs einer Umweltrisikoeinschätzung nach EMEA (2011).....	45

Abbildung 2-15: Mittlere Entfernungsraten der gemessenen Arzneimittel in der ersten Versuchskampagne in der Untersuchung von Reungoat et al. (2011), Sand 1 – Sandfilter ohne Vorozonung, BAC 1 – Aktivkohlefilter ohne Vorozonung, O ₃ – Ozonung, O ₃ + BAC 2 – Aktivkohlefilter mit Vorozonung, O ₃ + AC – großtechnischer Aktivkohlefilter mit Vorozonung	53
Abbildung 2-16: Mittlere Entfernungsraten der gemessenen Arzneimittel und Röntgenkontrastmittel in der Untersuchung von Weemaes et al. (2011)	55
Abbildung 2-17: Entfernungsraten von Spurenstoffen in den Filtersäulen für die gesamte Versuchszeit in der Untersuchung von Meda (2012), AKNB – Aktivkohlefilter nicht belüftet, AKBe – Aktivkohlefilter belüftet, BTNB – Blähtonfilter nicht belüftet, BTBe – Blähtonfilter belüftet	56
Abbildung 3-1: Verfahrensschema und Foto der labortechnischen Anlagen am ISWW	58
Abbildung 4-1: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Batchbetrieb (Mär. 07 – Jul. 07)	62
Abbildung 4-2: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Durchlaufbetrieb (Jul. 07 – Aug. 07)	63
Abbildung 4-3: Mittlere Quotienten aus den CSB-Ablauf- und Zulaufkonzentrationen im Durchlaufbetrieb (Jul. 07 – Aug. 07).....	64
Abbildung 4-4: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Durchlaufbetrieb (Okt. 07 – Nov. 07)	65
Abbildung 4-5: CSB-Entfernung der 1 Liter-Filteranlagen im Durchlaufbetrieb (Dez. 07)	66
Abbildung 4-6 Mittlere Quotienten aus den CSB-Ablauf- und Zulaufkonzentrationen im Durchlaufbetrieb (Dez. 07).....	66
Abbildung 5-1: Entfernung von MC-LR in Flusswasser im Batchbetrieb (Aug. 08 – Dez. 08), a) 33,6-43,9 µg/L MC-LR; b) 21,1-23,7 µg/L MC-LR; c) 0,59-4,78 µg/L MC-LR	70
Abbildung 5-2: Entfernung von MC-LR in Flusswasser im Durchlaufbetrieb (Jan. 09) , a) Filterbeschickung: 0,238 – 0,28 L/h, 27,43 µg/L MC-LR , b) Filterbeschickung: 0,125 – 0,143 L/h, 21, 93 µg/L MC-LR.....	71
Abbildung 5-3: Entfernungsraten in Abhängigkeit der Raumbelastungen (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)	74
Abbildung 5-4: Raumumsatzleistungen in Abhängigkeit der Raumbelastungen (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)	75
Abbildung 5-5: Entfernungsraten η_{MCLR} in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter (Tendenzen werden durch gestrichelte Linien verdeutlicht).....	78
Abbildung 5-6: Ablaufkonzentration in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter	80

Abbildung 5-7: Raumumsatzleistung/durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter	82
Abbildung 5-8: Entfernungsraten in Abhängigkeit der Raumbelastungen im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter	83
Abbildung 5-9: Ablaufkonzentration C_e in Abhängigkeit von der Raumbelastung im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter	85
Abbildung 5-10: Raumumsatzleistung / durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Raumbelastung im a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter	87
Abbildung 5-11: Gegenüberstellung von EC und C_{in} für a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter	90
Abbildung 5-12: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Zulaufkonzentration für den Aktivkohlefilter.....	92
Abbildung 5-13: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Raumumsatzleistung für den Aktivkohlefilter.....	92
Abbildung 5-14: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Zulaufkonzentration für den Braunkohlefilter.....	93
Abbildung 5-15: Vergleich der gemessenen und nach dem Reaktionsmodell berechneten Raumumsatzleistung als Funktion der Raumumsatzleistung für den Braunkohlefilter	93
Abbildung 6-1: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf in Prozent der Zulaufkonzentrationen nach der Behandlung mit Biofilter (Jul. 11 – Aug. 11)..	95
Abbildung 6-2: Entfernung von vier Arzneimitteln in verschiedenen Filtersystemen a) Diclofenac, b) Ibuprofen, c) Carbamazepin, d) Sulfamethoxazol (Jul. 11 – Aug. 11).....	97
Abbildung 6-3: Entfernung von Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol im Aktivkohlefilter (Jul. 11 – Aug. 11).....	99
Abbildung 6-4: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf in Prozent der Zulaufkonzentrationen nach der Behandlung mit dem Aktivkohlefilter (Jan. 12 – Feb. 12)	101
Abbildung 6-5: Entfernung von vier Arzneimitteln im Aktivkohlefilter a) Diclofenac, b) Ibuprofen, c) Carbamazepin, d) Sulfamethoxazol (Versuche Jan. 12 - Feb. 12)	103
Abbildung 6-6: Raumumsatzleistungen der vier Arzneimittel in Abhängigkeit der Raumbelastungen a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter ..	106

Abbildung 6-7: Entfernungsraten der vier Arzneimittel in Abhängigkeit der Raumbelastungen a) Aktivkohlefilter, b) Braunkohlefilter und c) Basaltfilter ..	107
Abbildung 7-1: CSB-Entfernung beider Aktivkohlefilter vor der Sterilisierung eines Filters.....	109
Abbildung 7-2: BSB-Hemmungstest mit verschiedenen Ag-Konzentrationen im Abwasser	111
Abbildung 7-3: BSB-Hemmungstest mit verschiedenen Cu-Konzentrationen im Abwasser	112
Abbildung 7-4: CSB-Entfernung in biologisch aktiven und sterilisierten Filtern in absoluten und prozentualen Werten	113
Abbildung 8-1: Verfahrensschema der GAK- und BAK-Filtration	117
Abbildung 8-2: Verfahrensschema der PAK-Adsorption mit anschließender Sandfiltration, modifiziert nach Metzger et al. (2010)	117
Abbildung 8-3: Investitionsabhängige Kosten des PAK-Verfahrens	127
Abbildung 8-4: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 10 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte.....	127
Abbildung 8-5: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 20 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte.....	128
Abbildung 8-6: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 10 mg/L PAK-Zugabe als prozentuale Werte.....	128
Abbildung 8-7: Betriebskosten des PAK-Verfahrens bei 20 mg/L PAK-Zugabe als prozentuale Werte.....	129
Abbildung 8-8: Jahreskosten des PAK-Verfahrens bei 10 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte.....	129
Abbildung 8-9: Jahreskosten des PAK-Verfahrens bei 20 mg/L PAK-Zugabe als absolute Werte.....	130
Abbildung 8-10: Investitionsabhängige Kosten des GAK-Verfahrens.....	131
Abbildung 8-11: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als absolute Werte	131
Abbildung 8-12: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 5 m/h als absolute Werte	132
Abbildung 8-13: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h als absolute Werte	132
Abbildung 8-14: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als prozentuale Werte	133
Abbildung 8-15: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 5 m/h als prozentuale Werte	133

Abbildung 8-16: Betriebskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h als prozentuale Werte	134
Abbildung 8-17: Jahreskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als absolute Werte	134
Abbildung 8-18: Jahreskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 5 m/h als absolute Werte	135
Abbildung 8-19: Jahreskosten des GAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h als absolute Werte	135
Abbildung 8-20: Investitionsabhängige Kosten des BAK-Verfahrens	136
Abbildung 8-21: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h als absolute Werte	136
Abbildung 8-22: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als absolute Werte	137
Abbildung 8-23: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h als prozentuale Werte	137
Abbildung 8-24: Betriebskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h als prozentuale Werte	138
Abbildung 8-25: Jahreskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 1,25 m/h	138
Abbildung 8-26: Jahreskosten des BAK-Verfahrens bei einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h	139
Abbildung 8-27: Vergleich der Jahreskosten des PAK- und BAK-Verfahrens	140
Abbildung 8-28: Vergleich der Jahreskosten des PAK- und BAK-Verfahrens bei einer Anlagengröße < 100.000 EW	140
Abbildung 8-29: Vergleich der Jahreskosten des GAK- und BAK-Verfahrens	141
Abbildung 8-30: Vergleich der Jahreskosten des GAK- und BAK-Verfahrens bei einer Anlagengröße < 100.000 EW	142

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Cyanotoxine und ihre Toxizität ^a (WHO, 2003), übersetzt	9
Tabelle 2-2: Reaktionskonstante von MC-LR, Cylindrospermopsin und Anatoxin-a bei pH = 8 nach Onstad et al. (2007)	15
Tabelle 2-3: Reaktionskonstante von MC-LR bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen nach Shawwa und Smith (2001)	15
Tabelle 2-4: Erforderliche Ozondosis für eine vollständige Entfernung von MC-LR und -RR der gegebenen Konzentrationen nach Al Momani et al. (2008)	16
Tabelle 2-5: Erforderliche Ozondosis für eine vollständige Entfernung von MC-LR bei verschiedenen DOC-Konzentrationen nach Shawwa und Smith (2001)	16
Tabelle 2-6: Erforderliche Ozondosis für > 95% Entfernung von Cyanotoxinen bei zwei natürlichen Wässern mit verschiedenen DOC-Konzentrationen nach Onstad et al. (2007)	17
Tabelle 2-7: Zur Oxidation von Cyanotoxinen (MC-LR, -LA und Anatoxin-a) mindestens erforderliche Ozondosis, in vier natürlichen Wässern mit verschiedenen DOC-Konzentrationen nach Rositano et al. (2001).	18
Tabelle 2-8: Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k_{app} für die Chlorung von Microcystinen in Myponga- (MYP), Morgan- (MOR) und MilliQ-Wasser (Ho et al., 2006d; Acero et al., 2005)	21
Tabelle 2-9: Adsorptionskapazität verschiedener Aktivkohlesorten für Microcystine aus mehreren Untersuchungen	25
Tabelle 2-10: Ergebnis der Bilanzierung aus dem Arzneiverordnungs-Report 2006, Wirkstoffe mit einem Jahresverbrauch (2005) > 10 Tonnen. Kursiv gekennzeichnet sind biologisch vollständig abbaubare Stoffe, Naturstoffe und pflanzliche Wirkstoffe, die für die weitere Betrachtung irrelevant sind (Umweltbundesamt, 2011a)	34
Tabelle 2-11: Gegenüberstellung von Wirkstoffkonzentrationen im Kläranlagenzulauf und -ablauf. Aufgenommen sind die Humanarzneistoffe, die regelmäßig mit Konzentrationen über 1 µg/L in Abwässern nachgewiesen werden (Elimination in mechanisch-biologischen Kläranlagen: ++ sehr gut, + gut, o mäßig, - keine, k.A. keine Angabe) (LANUV NRW, 2007)	37
Tabelle 2-12: Arzneistoffe mit hoher Priorität, ihr ökotoxikologisches Wirkpotenzial, Vorkommen in der aquatischen Umwelt (Oberflächengewässer OW, Grundwasser GW, Trinkwasser TW) sowie die Entwicklung der Verbrauchsmengen im Zeitraum 2002 bis 2009 (Umweltbundesamt, 2011b).	42
Tabelle 2-13: Eliminationsgrade bzw. Ablaufkonzentrationen der Ozonierung verschiedener Arzneimittelwirkstoffe (Pinnekamp et al., 2010, verändert)	47

Tabelle 2-14: Eliminationsgrade bzw. Ablaufkonzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe bei der Membranfiltration (MBR) ausgewählter Untersuchungen.....	50
Tabelle 3-1: Übersicht der spezifischen Kennwerte der Filtermaterialien	57
Tabelle 3-2: Chronologie der Versuchsphasen auf den 1-Liter Filteranlagen.....	60
Tabelle 3-3: Chronologie der Versuche auf den 0,2-Liter Filteranlagen	60
Tabelle 4-1: Durchgeführte Versuche zur Untersuchung des Beladungszustandes der Filtermaterialien (Mär. 07 – Dez. 07).....	61
Tabelle 4-2: CSB-Elimination bezogen auf die Filtermenge; CSB-Eliminationsrate (Mär. 07 – Jul. 07).....	62
Tabelle 5-1: Durchgeführte Versuchsreihen zur Entfernung von MC-LR (Aug. 08 – Feb. 10)	68
Tabelle 5-2: Kontaktzeiten im Filterbett (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)...	71
Tabelle 5-3: Durchschnittliche Entfernungsraten von MC-LR in Durchlaufversuchen (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)	72
Tabelle 5-4: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeit von MC-LR (Medium: membranfiltriertes Flusswasser)	73
Tabelle 5-5: Durchschnittliche Entfernungsraten von MC-LR in Durchlaufversuchen (Medium: AFW).....	76
Tabelle 6-1: Durchgeführte Versuche zur Entfernung von Arzneimittelrückständen (Jul. 11 – Feb. 12)	94
Tabelle 6-2: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf KWS vor und nach der Behandlung mit Biofilter (Jul. 11 – Aug. 11).....	95
Tabelle 6-3: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimittel in Aktivkohle-, Braunkohle- und Basaltfilter (Jul. 11 – Aug. 11)	99
Tabelle 6-4: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimittel im Aktivkohlefilter (Jul. 11 – Aug. 11).....	100
Tabelle 6-5: Konzentrationen der Zielsubstanzen im Ablauf KWS vor und nach der Behandlung mit dem Aktivkohlefilter (Jan. 12 – Feb. 12).....	100
Tabelle 6-6: Durchschnittliche Entfernungsgeschwindigkeiten der Arzneimittel im Aktivkohlefiltersystem (Jan. 12 – Feb. 12)	104
Tabelle 7-1: Gegenüberstellung der CSB-Entfernungsraten des biologisch aktiven und des sterilisierten Filters	114
Tabelle 7-2: Adsorptiv und biologisch entfernte Anteile an CSB _f im Biofilter	115
Tabelle 8-1: Größe der PAK-Anlage.....	125
Tabelle 8-2: Betriebsmittelverbrauch des PAK-Verfahrens	125
Tabelle 8-3: Größe der GAK-Anlage	125

Tabelle 8-4: Betriebsmittelverbrauch des GAK-Verfahrens	126
Tabelle 8-5: Größe der BAK-Anlage.....	126
Tabelle 8-6: Betriebsmittelverbrauch des BAK-Verfahrens	126
Tabelle 8-7: Spezifische Behandlungskosten dreier Verfahrensvarianten in €/EW·a	143
Tabelle 8-8: Spezifische Behandlungskosten dreier Verfahrensvarianten in €/m ³ Abwasser	143
Tabelle 8-9: Zusammenstellung einer Auswahl unterschiedlicher Angaben zu spezifischen Jahreskosten für die Behandlung von Arzneimittelrückständen mit PAK- und GAK-Verfahren, modifiziert nach Mertsch et al. (2013)	144

Veröffentlichungen

des Instituts für Stadtbauwesen, Abt. Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig

Heft 1*	R. Kayser Ermittlung der Sauerstoffzufuhr von Abwasserbelüftern unter Betriebsbedingungen (1967)	
Heft 2	E. Zingler Die Filtration von Abwasserschlämmen – Grundlagen und Modellversuche (1969)	13,- Euro
Heft 6*	E. Zingler Die Filtration von Abwasserschlämmen II – Die Übertragbarkeit von Laboratoriumsergebnissen auf den technischen Betrieb (1970)	
Heft 15	J. Knoch Untersuchung und biologische Reinigung von Sickerwasser aus Mülldeponien (1974)	13,- Euro
Heft 19*	FESTSCHRIFT FÜR HEINRICH HABEKOST Teil 2: Siedlungswasserwirtschaft (1976)	
Heft 21*	R. Stegmann Auswertung und Prognose von Gewässergütedaten, dargestellt am Beispiel von Meßwerten der Oker und ihrer Nebenflüsse (1976)	13,- Euro
Heft 23	K. Korn Metallgehalte im Sickerwasser von Mülldeponien Ergebnisse von zweijährigen Untersuchungen an 14 Deponien (1977)	13,- Euro
Heft 25*	D. Bahrs Konditionieren von Abwasserschlämmen durch Gefrieren (1978)	13,- Euro
Heft 26*	H.-J. Ehrig Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien (1978) zweite erweiterte Auflage (1980)	
Heft 27*	R. Stegmann Reinigung und Verregnen von Müllsickerwasser unter Betriebsbedingungen - dargestellt am Beispiel der Deponie Venneberg/Lingen (1979)	
Heft 28*	W. Walther Beitrag zur Gewässerbelastung durch rein ackerbaulich genutzte Gebiete mit Lössböden (1979)	
Heft 29*	ASPEKTE DES STADTBAUWESENS zum 70. Geburtstag von Heinrich Habekost Teil B: Siedlungswasserwirtschaft	
Heft 33	Gas- und Wasserhaushalt von Mülldeponien INTERNATIONALE FACHTAGUNG (29.09.-01.10.1982) in Braunschweig	20,- Euro
Heft 34*	Anthropogene Einflüsse auf die Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen, Fallstudien 1982 TAGUNG (14.-15. Oktober 1982) in Braunschweig	
Heft 35*	G. Ermel Stickstoffentfernung in einstufigen Belebungsanlagen – Steuerung der Denitrifikation (1983)	
Heft 38	Ablagerung umweltbelastender Stoffe	20,- Euro
	Fachseminar 06.-07. Februar 1985 in Braunschweig	
Heft 39*	Sickerwasser aus Mülldeponien – Einflüsse und Behandlung – Fachtagung 21.-22. März 1985 in Braunschweig	
Heft 40	W. Walther, B. Scheffer und B. Teichgräber Ergebnisse langjähriger Lysimeter-, Drän- und Saugkerzen-Versuche zur Stickstoffauswaschung bei landbaulich genutzten Böden und Bedeutung für die Belastung des Grundwassers (1985)	15,- Euro
Heft 41	H.-J. Ehrig Weitergehende Reinigung von Sickerwässern aus Abfalldeponien (1987)	20,- Euro
Heft 42*	Biologische Stickstoff- und Phosphorelimination in Abwasserreinigungsanlagen Weiterbildungsseminar 26.-27. März 1987 in Braunschweig	20,- Euro

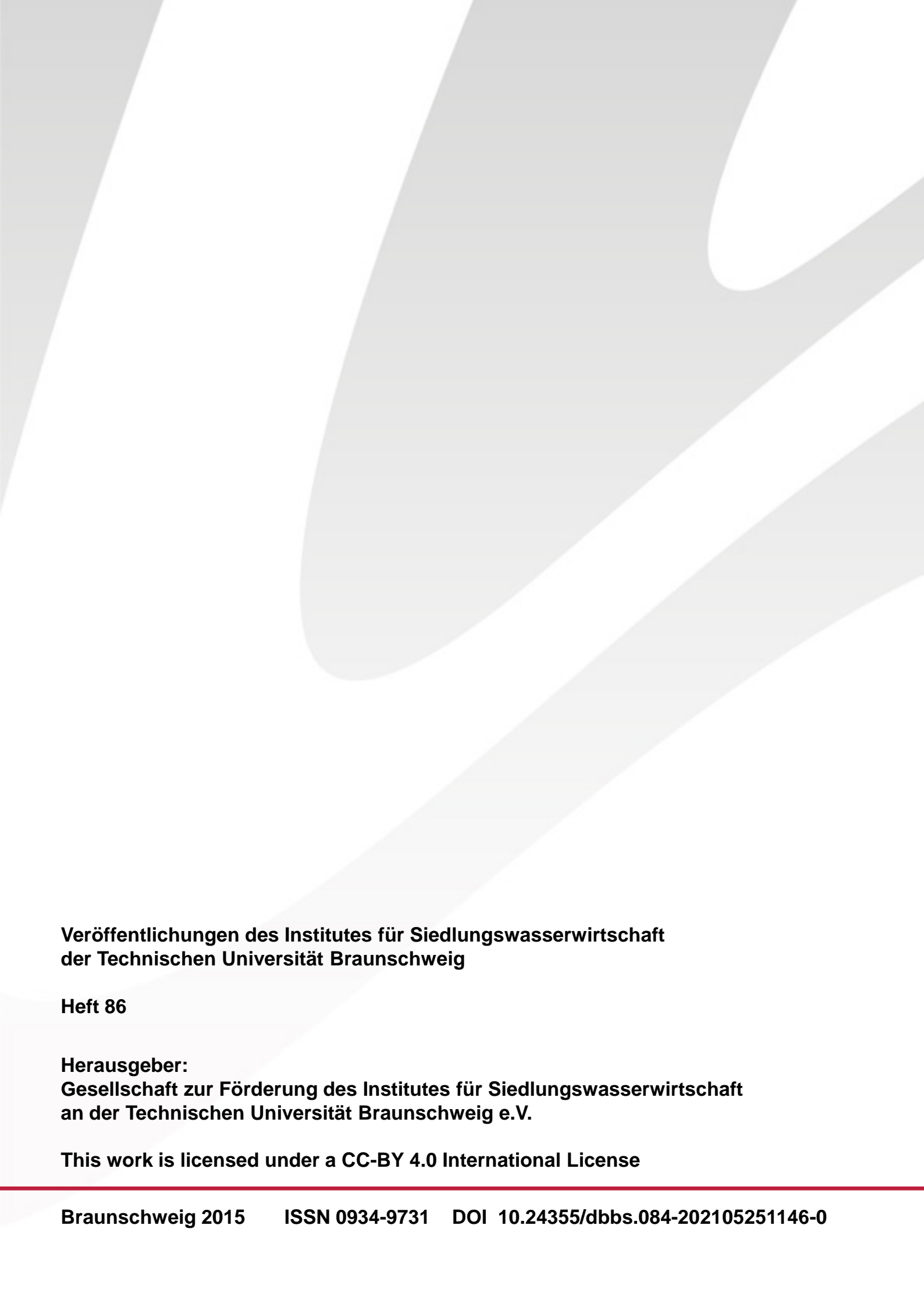
Nach Abtrennung der Abt. Siedlungswasserwirtschaft vom Institut für Stadtbauwesen wird die Reihe ab Heft 43 weitergeführt als:

Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig.

Heft 43	Rashed M. Y. Al-Sa'ed Untersuchungen zur Nitrifikation von Abwässern mit hohen Ammoniumgehalten in Belebungsanlagen INVESTIGATIONS ON NITRIFICATION PROCESS OF AMMONIUM-RICH WASTEWATER IN SINGLE STAGE ACTIVATED SLUDGE SYSTEMS Braunschweig (1987)	20,- Euro
Heft 44*	Artur Mennerich Beitrag zur anaerob-aeroben Behandlung von Sickerwässern aus Hausmülldeponien (1988)	
Heft 45*	Burkhard Teichgräber Zur Nitrifikation von Abwässern mit geringer Säurekapazität (1988)	
Heft 46	Reiner Boll Zur erhöhten biologischen Phosphorentfernung mit dem Belebungsverfahren (1988)	20,- Euro
Heft 47	R. Kayser, Ch. Wolffson (Herausgeber) Kläranlagen zur Stickstoff- und Phosphorelimination Weiterbildungsseminar 16.-17. März 1989	20,- Euro
Heft 48*	W. Walther (Herausgeber) Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen – Diffuser Nitrateintrag, Fallstudien Weiterbildungsseminar, 21.-22. Februar 1990	
Heft 49	Henning Albers Zur biologischen Reinigung von Sickerwasser aus Sonderabfalldeponien (1991)	20,- Euro
Heft 50	Rolf Kayser (Herausgeber) Vergleich verschiedener Bemessungsansätze zur Stickstoffelimination und Garantien für Belüftungseinrichtungen Fachtagung 09.-10. September 1991	20,- Euro
Heft 50 E	Rolf Kayser (Editor) Workshop Nitrogen Removal and Aeration Guarantees, September 9 and 10, 1991 (Englische Originalbeiträge)	15,- Euro
Heft 51	Heribert Dernbach Nutzung von Deponiegas mit hohem HKW-Gehalt und Möglichkeiten der Behandlung (1991)	20,- Euro
Heft 52	Christian Wolffson Denitrifikation von speziellen Abwässern mit externen Kohlenstoffquellen (1992)	20,- Euro
Heft 53	Michael Werner Deponiegas zur Denitrifikation von Sickerwasser aus Mülldeponien (1993)	20,- Euro
Heft 54	Klaus Kruse Langfristiges Emissionsverhalten von Siedlungsabfalldeponien (1994)	20,- Euro
Heft 55	Joseph Hölscher Stickstoffbilanz für ein durch Kiesgewinnung gestörtes Grundwasser in einem Wassereinzugsgebiet (1994)	20,- Euro
Heft 56	Gösta Ladiges Expertensysteme für Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffelimination in einstufigen Belebungsanlagen (1994)	20,- Euro
Heft 57	Thomas Teichfischer Der Einfluß schwankender Abwasserzusammensetzungen auf die vermehrte biologische Phosphatelimination und Möglichkeiten zur Prozessstabilisierung (1994)	20,- Euro
Heft 58	Hartmut Wicht N ₂ O-Emissionen durch den Betrieb biologischer Kläranlagen (1996)	20,- Euro
Heft 59	Thomas Nellenschulte Modell zur Charakterisierung des Entwässerungsergebnisses von Klärschlämmen (1996)	20,- Euro
Heft 60	Bernd Zacharias Biologische Stickstoffelimination hemmstoffbelasteter Abwässer am Beispiel eines Eisenhüttenwerks (1996)	20,- Euro
Heft 61	J. Müller, N. Dichtl, J. Schwedes (Herausgeber) Klärschlammdeintegration – Forschung und Anwendung Fachtagung 10./11. März 1998	20,- Euro
Heft 62	Liendel Chang Auslegung von einstufigen Belebungsanlagen zur Stickstoffelimination bei Sickerwässern aus Siedlungsabfalldeponien (1998)	20,- Euro
Heft 63	Martin Steensen Chemische Oxidation und biologische Nachreinigung zur weitergehenden Sickerwasserbehandlung (1998)	20,- Euro

Heft 64	Thomas Dockhorn CSB-Elimination in Abhängigkeit vom Typ des Belebungsbeckens (1999)	20,- Euro
Heft 65	Franziska Gromadecki Anwendungsorientierte Betriebsoptimierung von Sickerwasserreinigungs- anlagen (2000)	20,- Euro
Heft 66	Julia Kopp Wasseranteile in Klärschlammuspensionen – Messmethode und Praxis- relevanz – (2001)	20,- Euro
Heft 67	Lars Keudel Bestimmung des Absetzverhaltens von belebtem Schlamm zur Bemessung von Kläranlagen nach dem Sequencing Batch Reactor (SBR)-Verfahren (2002)	20,- Euro
Heft 68	Markus Engelhart Anaerober Abbau mechanisch desintegrierten Überschussschlammes (2002)	20,- Euro
Heft 69	Rolf Kloss Vergleich von Verfahren und Reaktoren zur anaeroben Behandlung von Substraten mit hohem Anteil an groben suspendierten Feststoffen (2002)	20,- Euro
Heft 70	Anke Winter Desintegrationsverfahren zur Intensivierung der Schlammfäulung – Großtechnische Vergleiche – (2003)	20,- Euro
Heft 71	Matthias Wittenberg Stoffstromanalyse und Bewertung von Umweltschutzmaßnahmen am Beispiel der Abwasserwirtschaft eines Automobilwerks (2003)	20,- Euro
Heft 72	Uwe Moshage Rheologie kommunaler Klärschlämme - Messmethoden und Praxisrelevanz- (2004)	20,- Euro
Heft 73	Rayko Jordan Vegetative Behandlung anaerob stabilisierter Klärschlämme (2005)	20,- Euro
Heft 74	Thomas Dockhorn Stoffstrommanagement und Ressourcenökonomie in der kommunalen Abwasserwirtschaft (2007)	20,- Euro
Heft 75	Samir Naser Hag Ibrahim Structure, Function and Formation of Anaerobic Granular Sludge (2008)	20,- Euro
Heft 76	Stefanie Wolter Untersuchungen zur Substratabhängigkeit des heterotrophen Ertragskoeffizienten (2009)	20,- Euro
Heft 77	2. Internationales Symposium Abwasserrecycling 04. - 06.11.2009 "Abwasserrecycling – Chancen und Risiken" Tagungsband	20,- Euro
Heft 78	Kai Klinksieg Charakterisierung des Absetzverhaltens von kommunalen Klärschlämmen mit Hilfe rheologischer Messungen (2010)	20,- Euro
Heft 79	Lars Günther Großtechnische Nährstoffrückgewinnung und Schadstoffausschleusung aus kommunalen Klärschlämmen (2011)	20,- Euro
Heft 80	Mohamed Rabie Mohamed Ghazy Sustainable Sewage Sludge Management in Egypt Based on Life Cycle Assessment (2011)	20,- Euro
Heft 81	3. Internationales Symposium Abwasserrecycling 21. - 22.11.2011 "Re-Water Braunschweig" Tagungsband	20,- Euro
Heft 82	Katrin Bauerfeld Einfluss klimatischer Randbedingungen auf die Klärschlammbehand- lung (2012)	20,- Euro
Heft 83	Timur Esemien Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm (2012)	20,- Euro
Heft 84	4th International Symposium "Re-Water Braunschweig" –Quality, Reuse, Global Aspects, 06. - 07.11.2013 Conference Proceedings (2013)	20,- Euro
Heft 85	Daniel Klein Untersuchung und Bewertung von Verfahren zur Stickstoff- und Phosphorrückgewinnung innerhalb des Gesamtsystems aus Abwasserreinigung, Nährstoffrecycling und Landwirtschaft (2014)	20,- Euro
Heft 86	Xin Wu Entfernung von Microcystin-LR und ausgewählten Arzneimitteln mit biologisch aktiven Filtern (2014)	20,- Euro

*) vergriffen



**Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft
der Technischen Universität Braunschweig**

Heft 86

**Herausgeber:
Gesellschaft zur Förderung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft
an der Technischen Universität Braunschweig e.V.**

This work is licensed under a CC-BY 4.0 International License

Braunschweig 2015 ISSN 0934-9731 DOI 10.24355/dbbs.084-202105251146-0